N° d'ordre : 191

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Michel DAUREL

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. N. S. C. S.
MAÎTRE ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Étude de la chaleur spécifique entre 1 et 300 K de la L-alanine, Tri-L-alanine et de la Poly-L-alanine sous formes α et β

Soutenue le 16 juillet 1973, devant la Commission d'examen :

M. A. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur ..... *Président.*

M. A. MARCHAND, Professeur .....
M. J. LASCOMBE, Professeur ..... } *Examinateurs.*
M. P. DELHAES, Maître de Recherches au C.N.R.S. .....

— 1973 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549625_0029

N° d'ordre : 191

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Michel DAUREL

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. N. S. C. S.
MAÎTRE ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Étude de la chaleur spécifique entre 1 et 300 K de la L-alanine, Tri-L-alanine et de la Poly-L-alanine sous formes α et β

Soutenue le 16 juillet 1973, devant la Commission d'examen :

M. A. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Professeur ..... *Président.*

M. A. MARCHAND, Professeur .....
M. J. LASCOMBE, Professeur ..... } *Examinateurs.*
M. P. DELHAES, Maître de Recherches au C.N.R.S. .....

— 1973 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A ma femme,
A mes parents.

Cette étude a été réalisée au Centre de Recherche Paul Pascal, dirigé par Monsieur le Professeur PACAULT. Je lui suis profondément reconnaissant de m'y avoir accueilli. Je le remercie respectueusement de me faire l'honneur de présider mon jury de thèse.

Monsieur le Professeur MARCHAND a bien voulu participer au jury de cette thèse. Qu'il soit assuré de ma sincère gratitude.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur LASCOMBE d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur DELHAES, Maître de Recherche au C.N.R.S., qui m'a proposé le sujet de cette thèse et a dirigé avec intérêt et bienveillance ce travail. Ses nombreux conseils, son aide constante et amicale m'ont été d'un grand secours tout au long de cette étude. Je lui en suis très reconnaissant.

Que Madame DUPART, qui a élaboré les produits, Monsieur VERGES qui a réalisé la cellule et Monsieur ALY qui a effectué des mesures en liaison avec ce travail, soient assurés de ma profonde gratitude pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée.

Enfin, je remercie chaleureusement tous mes camarades chercheurs et techniciens, pour leur étroite et sympathique collaboration.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

Chapitre I - INTRODUCTION ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES..... 3
I - Théorie de la chaleur spécifique 3
I-1 - Définition thermodynamique 3
I-2 - Traitement en thermodynamique statistique 4
I-3 - Chaleur spécifique liée aux vibrations du réseau..... 6
I-3-1 - Modèles microscopiques..... 8
a) Modèle de BORN-VON KARMAN..... 8
b) Détermination des branches optiques et acoustiques 9
I-3-2 - Modèles macroscopiques..... 12
a) Modèle d'EINSTEIN..... 12
b) Modèle de DEBYE..... 12
c) Modèle de TARASOV..... 13
I-4 - Anomalies de chaleur spécifique..... 16
II - Chaleur spécifique des polymères et biopolymères..... 17
II-1 - Généralités..... 17
II-2 - Chaleur spécifique du polyéthylène..... 19
II-3 - Substances d'intérêt biologique..... 21
II-3-1 - Acides α - aminés..... 21
II-3-2 - Protéines..... 23
II-4 - Position du problème..... 27

Chapitre II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES..... 31
I - Mesure de la chaleur spécifique..... 32
I-1 - Principe..... 32
I-2 - Description de la cellule..... 33
a) Présentation générale..... 33
b) Fixation et isolement de l'échantillon..... 35
c) Ecrans thermiques ; stabilisation en température..... 37
d) Interrupteur thermique 39

I-3 - Mode opératoire..... 39
I-4 - Dépouillement des courbes expérimentales..... 40
II - Etalonnage d'un thermomètre au germanium..... 43
II-1 - Choix d'un thermomètre..... 43
II-2 - Méthode expérimentale..... 43
a) Principe..... 43
b) Mode opératoire..... 44
II-3 - Résultats expérimentaux..... 45
II-4 - Paramétrage..... 45
Conclusion..... 49
III - Chaleur spécifique d'un échantillon de cuivre pur..... 52
III-1 - L'échantillon..... 52
III-2 - Techniques expérimentales..... 52
III-3 - Résultats expérimentaux..... 52
IV - Conclusion..... 55

Chapitre III - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION..... 59
III-1 - Préparation et conditionnement des échantillons..... 59
III-2 - Résultats expérimentaux..... 61
III-3 - Paramétrage des variations thermiques de chaleur spécifique à partir des modèles macroscopiques..... 69
a) Solides moléculaires..... 69
b) Polymères..... 73
III-4 - Analyse des résultats..... 83
III-4-1 - Comparaison avec les modèles microscopiques..... 83
III-4-2 - Comparaison avec les autres polymères et la systématique de WUNDERLICH..... 87
III-4-3 - Analyse physique..... 89
III-4-4 - Analyse thermodynamique..... 91

CONCLUSION..... 97

INTRODUCTION

La motivation initiale de ce travail a été d'appliquer les méthodes classiques de la physique des solides à des problèmes de biophysique : parmi les différentes propriétés physiques des solides, la mesure de la chaleur spécifique aux basses températures a retenu notre attention car cette méthode, d'une part, permet d'obtenir des informations sur la structure à l'état solide (types d'interactions moléculaires, cristallinité), et, d'autre part, donne accès aux grandeurs thermodynamiques caractéristiques.

Lorsqu'on examine les substances biologiques, l'intérêt se porte évidemment sur les protéines qui sont des hétéropolymères d'acides α - aminés extrêmement complexes : cette complexité, qui se manifeste dans l'ordre d'enchaînement des motifs peptidiques et dans la présence, au sein d'une même protéine, de différentes conformations possibles (formes hélicoïdales, structures étirées ou en pelote statistique) est responsable de la spécificité de l'activité biologique des protéines.

L'hypothèse fondamentale d'un tel travail est de supposer que la détermination de la grandeur physique, ici la chaleur spécifique, présentera un caractère biophysique, c'est-à-dire qu'il y a identité des structures à l'état solide et à l'état en solution, cette conformation étant bien celle existant in vivo. On suppose donc l'existence à l'état solide des caractéristiques structurales responsables de l'activité biologique : cette hypothèse, à laquelle l'expérimentateur ne peutpas échapper, à priori, n'est pas déraisonnable.

Dans un souci de simplification, il nous a paru cependant souhaitable d'étudier, dans une première étape, des substances modèles de protéines présentant un degré de complexité moindre : tel est le cas des polypeptides, et, en particulier, des homopolymères linéaires d'acides α - aminés. Une telle

investigation doit permettre une compréhension plus aisée des phénomènes observés, grâce aux nombreuses connaissances acquises dans le domaine des polymères usuels.

Dans l'étude des polypeptides, deux effets essentiels sont à retenir : l'influence du nombre de motifs peptidiques et celui de la nature des groupements latéraux fixés sur le carbone en position α de la liaison peptidique. Nous avons limité notre travail à l'étude du premier point, et pour ce faire, notre choix s'est porté sur la série de la L-alanine, car le polymère présente, en outre, l'avantage de posséder plusieurs configurations stables à l'état solide.

Nous avons donc mesuré la chaleur spécifique du monomère, du trimère et du polymère sous deux formes structurales : hélice α et structure en feuillets plissés ou forme β.

Dans l'exposé de ce travail, il nous a semblé bon, pour plus de clarté, de rappeler dans une première partie, d'une part les différentes théories et les divers modèles relatifs à la chaleur spécifique, et, d'autre part, les particularités observées dans les variations thermiques de la chaleur spécifique des hauts polymères linéaires.

Dans un deuxième temps, nous avons décrit l'ensemble technique dont nous avons été amené à nous entourer pour mener à bien ce travail, car il nous a paru essentiel d'effectuer les variations thermiques de la chaleur spécifique dans le plus grand domaine de température possible (1 - 300 K).

Enfin, nous avons exposé le mode de préparation de nos échantillons (plusieurs grammes de composé sont indispensables), les résultats obtenus et leur analyse critique vis à vis des théories existantes et des travaux antérieurs.

- Chapitre I -

I - THEORIE DE LA CHALEUR SPECIFIQUE

I.1 - Définition thermodynamique

La chaleur spécifique d'une substance se définit comme étant la quantité de chaleur requise pour élever d'un degré la température d'une masse unitaire de substance. Si les variables thermodynamiques x, y, ..., sont gardées constantes durant l'apport de chaleur dQ, correspondant à une variation de température dT, alors on peut écrire :

$$C_{x,y\cdots} = \lim_{dT \to 0} (dQ/dT)_{x,y\cdots} \qquad |1|$$

La thermodynamique permet de définir ainsi :

- la chaleur spécifique à pression constante, déterminée expérimentalement :

$$C_p = (\partial H/\partial T)_p \qquad H = \text{enthalpie} \qquad |2|$$

- la chaleur spécifique à volume constant, plus accessible théoriquement :

$$C_v = (\partial U/\partial T)_v \qquad U = \text{énergie interne} \qquad |3|$$

Une relation thermodynamique simple relie entre elles la chaleur spécifique à volume constant et la chaleur spécifique à pression constante :

$$C_p - C_v = \alpha^2 VT/\chi_T \qquad |4|$$

où $\chi_T = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T$ désigne la compressibilité isotherme

$\alpha = +(1/V)(\partial V/\partial T)_p$ désigne le coefficient d'expansion thermique

En l'absence des données précédentes, une relation universelle proposée par NERNST et LINDEMANN (1) peut être utilisée pour effectuer une correction des valeurs expérimentales :

$$C_p - C_v = A_o\, C^2_p\, (T/T_F) \qquad |5|$$

où A_o est une constante universelle (0,0203 $cal^{-1}.K.mole$) et T_F la température de fusion.

La différence entre C_p et C_v est de l'ordre de quelques % à la température ambiante dans le cas de la plupart des solides, mais décroît très rapidement avec la température pour devenir négligeable vers 100 K, si bien qu'aux basses températures, on identifie souvent C_p à C_v.

I.2 - Traitement en thermodynamique statistique

La thermodynamique phénoménologique permet essentiellement de définir un phénomène physique, mais il faut passer à l'échelle microscopique pour en rendre compte d'une manière plus précise. A cause du grand nombre de particules, et en conséquence du manque d'information concernant la situation mécanique réelle, le passage du microscopique au macroscopique ne peut avoir lieu qu'à l'aide des lois établies en physique statistique.

A température constante, un ensemble statistique d'un nombre défini de particules situées sur des niveaux d'énergie E_i est un ensemble canonique (2) caractérisé par la fonction de partition Z suivante (ou somme d'états)

$$Z = \sum_i g_i \exp(-E_i/kT) \qquad |6|$$

où $\sum_i$ est la sommation sur tous les niveaux d'énergie considérés,

g_i est la dégénérescence du niveau i.

La fonction de partition est reliée à l'énergie libre, grandeur thermodynamique caractéristique de cet ensemble, par la relation :

$$A = - kT \, Ln \, Z \qquad |7|$$

et à la chaleur spécifique à volume constant :

$$C_v = - T \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\right)_v = kT \left[\frac{\partial^2 (T \, Ln \, Z)}{\partial T^2}\right]_v \qquad |8|$$

Il faut définir la somme d'états pour chaque type de mouvement possible dans un solide. En général, les différents mouvements contribuant à l'énergie thermique d'un solide isolant sont (3) :

- les vibrations du réseau, qui sont prépondérantes aux basses températures.
- les vibrations de groupes et les rotations, hautement énergétiques, et qui ne sont excitées qu'aux plus hautes températures.
- les différents types de défauts de structure.

Si l'on admet l'indépendance des différents mouvements envisagés, l'énergie d'une particule peut être décomposée en différents termes caractéristiques de chacun de ces mouvements. Il vient alors :

$$Z_{tot} = \prod_{\alpha} Z_{\alpha} \qquad |9|$$

et, d'après l'équation |8| :

$$C_{v_{tot}} = \sum_{\alpha} (C_v)_{\alpha}$$

On peut donc entreprendre l'étude de la chaleur spécifique pour chaque type de contribution.

Dans le calcul général de la fonction de partition, deux cas typiques peuvent apparaître :

- ou le nombre de niveaux d'énergie est restreint (nous étudierons ce cas dans le paragraphe 4),

- ou le nombre de niveaux d'énergie est grand ; le spectre discret des niveaux d'énergie considérés peut être remplacé par un spectre continu. Tel est le cas des vibrations du réseau que nous allons étudier au paragraphe suivant.

I.3 - Chaleur spécifique liée aux vibrations du réseau

Considérons un ensemble d'un grand nombre de particules, comme par exemple les rN atomes d'une mole d'un solide dont chaque molécule possède r atomes. Dans l'approximation harmonique, les vibrations du solide peuvent être assimilées à un ensemble de 3 rN oscillateurs harmoniques indépendants.

En mécanique quantique, l'énergie d'un oscillateur harmonique a pour valeur $\varepsilon_n = (n + 1/2)\,\hbar\omega_i$, et la fonction de partition s'écrit :

$$z_i = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1/2)\hbar\omega_i/kT} = e^{-\hbar\omega_i/2kT}\left[1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}\right]^{-1} \qquad |10|$$

et pour le solide entier :

$$Z_\alpha = \prod_{i=1}^{3rN} z_i = e^{(-1/2kT).\sum_i \hbar\omega_i} \prod_i \left[1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}\right]^{-1} \qquad |11|$$

Alors :

$$\mathrm{Ln}Z_\alpha = -\frac{1}{2kT}\sum_i \hbar\omega_i - \sum_i \mathrm{Ln}\left[1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}\right] \qquad |12|$$

et

$$A = -kT\,\mathrm{Ln}\,Z_\alpha = \mathrm{Cste} + \sum_{i=1}^{3rN} kT\,\mathrm{Ln}\left[1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}\right] \qquad |13|$$

Comme N est grand, les énergies des divers modes d'oscillation forment un spectre très serré ; il est commode de définir une nouvelle grandeur $g(\omega)\, d\omega$ représentant le nombre de modes distincts dont les pulsations sont comprises dans l'intervalle $(\omega, \omega + d\omega)$ et remplacer la sommation par une intégrale ; il vient :

$$A = \text{Cste} + \int_0^{\omega_m} kT \, \text{Ln} \, (1 - e^{-\hbar\omega/kT}) \; g(\omega) \, d\omega \qquad |14|$$

$g(\omega)$ devant satisfaire à la condition de normalisation :

$$\int_0^{\omega_m} g(\omega) \, d\omega = 3 \, rN \qquad |15|$$

Alors la chaleur spécifique à volume constant s'écrit :

$$C_v = - T \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\right)_v = k \int_0^{\omega_m} \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 g(\omega) \, d\omega \qquad |16|$$

On voit que le problème fondamental pour calculer la chaleur spécifique du réseau est de connaître la fonction $g(\omega)$ représentant la densité des modes de vibrations.

Il faut, pour ce faire, introduire un modèle qui rendra compte des faits expérimentaux. Deux types de modèle ont été utilisés : les modèles atomiques où l'on tient compte de la nature discrète des atomes et les modèles macroscopiques dans lesquels le solide est considéré comme un ensemble homogène et uniforme.

I.3.1. - Modèles microscopiques

a) Modèle de BORN-VON KARMAN

Ce modèle dans lequel on examine le mouvement des atomes constituant le solide sous l'action des forces interatomiques, a été développé par BORN et VON KARMAN (4)(5), dans le cas d'un réseau unidimensionnel (chaîne monoatomique ou diatomique).

Dans le cadre de l'approximation harmonique, qui consiste à négliger les termes de degré égal ou supérieur à 3 dans le développement, en série de Taylor, de l'énergie potentielle du réseau en fonction des déplacements, supposés petits, des atomes autour de leur position d'équilibre (6), on peut alors calculer la courbe de dispersion $\omega = f(k)$ où ω est la fréquence angulaire et k le vecteur d'onde*. On met ainsi en évidence l'existence :

- de trois branches "acoustiques" composées d'une vibration longitudinale (déplacement des atomes parallèlement à la direction de propagation) et deux vibrations transverses (déplacement des atomes perpendiculairement à la direction de propagation.

- de 3 (p - 1) branches optiques (2(p - 1) T et (p - 1) L) si p désigne le nombre d'atomes dans la cellule de base.

Dans le cas d'un système tridimensionnel, la difficulté du calcul augmente avec le nombre d'atomes dans la cellule de base et le calcul ne peut être résolu que dans des cas simples.

Cependant, le comportement qualitatif des solides moléculaires comme ceux qui nous intéressent, peut être déduit par extrapolation des résultats obtenus dans des cas simples. Ainsi, pour un solide dont la cellule unité

---

* L'influence des termes anharmoniques apparaît à haute température où l'on observe une déviation à la loi de DULONG et PETIT et explique l'existence d'une différence $C_p - C_v$ établie à l'aide des équations phénoménologiques.

contient p molécules, chacune d'elles possédant r atomes, les 3 rp vibrations peuvent être encore séparées en deux groupes (6) :

- les branches acoustiques, contenant toujours 3 vibrations (1 L et 2 T) dont les fréquences tendent vers zéro avec k ; ce sont celles excitées aux basses températures.

- les branches optiques, comprenant les 3 rp-3 vibrations restantes, dont les fréquences sont toujours supérieures aux fréquences acoustiques maximales.

Ces branches peuvent même être reclassées en deux sous-groupes :

- l'un contenant (3r-6)p vibrations correspondant aux vibrations internes des molécules.

- l'autre contenant (6p-3) vibrations, connues sous le nom de "vibrations de réseau" et correspondant aux différents mouvements entre molécules.

Les branches optiques ne sont pas ou peu excitées à basse température.

L'allure générale des courbes de dispersion est portée sur les figures I-1, pour une direction de propagation donnée.

b) Détermination des branches optiques et acoustiques

Expérimentalement, on peut obtenir des informations sur le spectre de phonons à partir des techniques spectroscopiques suivantes :

- infrarouge et Raman : les valeurs des fréquences de vibrations de la plupart des branches optiques pour la valeur k = 0 (6).

- Diffusion inélastique des neutrons.

Si $\vec{K}_o$ désigne le vecteur d'onde de la particule incidente, (c'est-à-dire un neutron), $\vec{K}_1$ celui de la particule diffusée, les équations de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie, permettent d'écrire (7) :

$$\vec{K}_o - \vec{K}_1 = \vec{k} + \vec{G} \qquad |18|$$

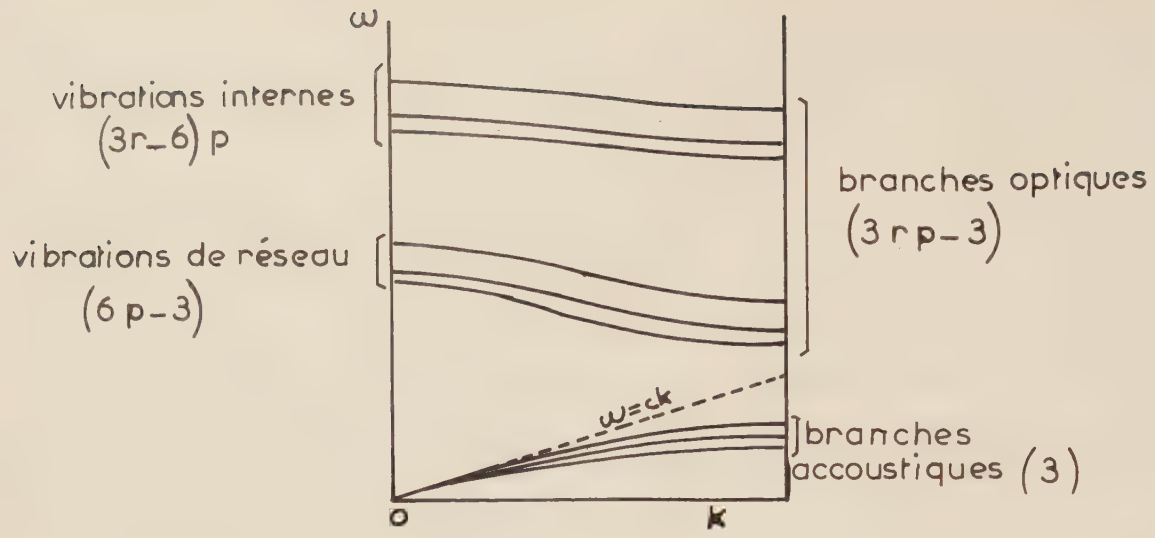


Figure I - 1 : Courbes de dispersion pour un solide moléculaire

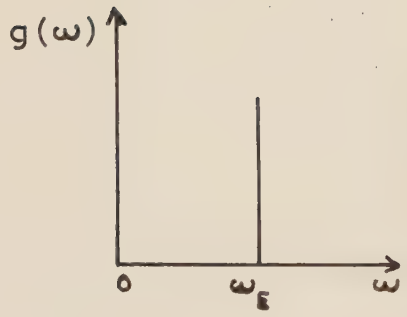


Figure I - 2 : Spectre d'Einstein (eq. 20)

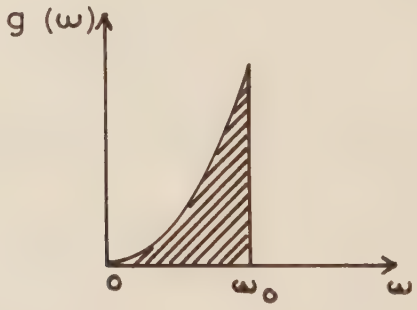


Figure I - 3 : Spectre de Debye (eq. 21)

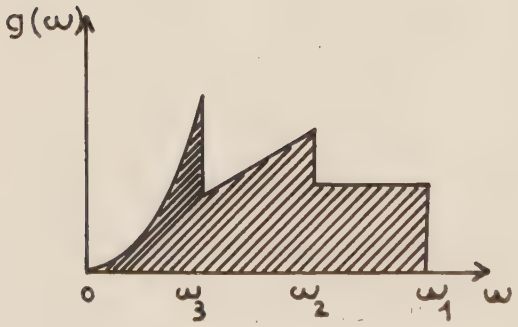


Figure I - 4 : Spectre de Tarasov (eq. 29,30,31)

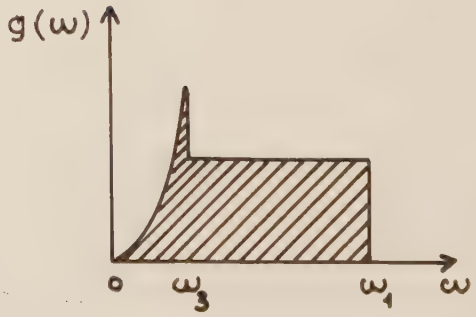


Figure I - 5 : Spectre de Tarasov pour un solide linéaire

$$\frac{\hbar^2 K_o^2}{2 M_n} = \frac{\hbar^2 K_1^2}{2 M_n} \pm \hbar\omega \qquad |19|$$

où $\vec{k}$ est le vecteur d'onde du phonon créé (+) ou absorbé (-)

ω sa fréquence angulaire

$\vec{G}$ un vecteur du réseau réciproque

M_n la masse du neutron

Expérimentalement, en travaillant sur un monocristal, on peut déterminer un couple de valeurs $(\omega, \vec{k})$ (8).

Pour construire tout le spectre de phonons, il suffit alors de répéter la mesure pour des valeurs de $\vec{K}_o$ et $\vec{K}_1$ différentes.

Notons que dans le cas où les mesures sont faites sur un échantillon polycristallin, on obtient alors directement l'enveloppe des courbes de dispersion, c'est-à-dire la fonction $g(\omega)$.

A partir des courbes de dispersion, le calcul de la densité d'état $g(\omega)$ s'effectue d'après la relation suivante (7) :

$$g(\omega) = n_k \int \frac{dS_\omega}{v_g} \qquad |17|$$

où l'intégration s'effectue sur la surface de fréquence constante ω dans l'espace k, où $v_g = |d\omega/dk|$ mesure la vitesse de groupe et où n_k représente le nombre de valeurs permises de k par unité de volume de l'espace k.

Le calcul s'avère donc très fastidieux dans le cas général et ne peut être mené à bien qu'avec l'appui de calculatrices électroniques à partir des courbes expérimentales $\omega = f(k)$.

I.3.2. - Modèles macroscopiques

a) Modèle d'EINSTEIN

EINSTEIN a considéré le solide comme un ensemble de N oscillateurs indépendants ayant tous la même pulsation ω_E. Cela revient à assimiler $g(\omega)$ à la fonction de DIRAC :

$$g(\omega) = 3\,N\,\delta\,(\omega - \omega_E) \qquad |20|$$

Le modèle ne rend pas bien compte de la réalité physique, mais est fréquemment utilisé pour calculer la contribution des branches optiques ou des défauts.

b) Modèle de DEBYE

Pour DEBYE, le solide se comporte comme un milieu continu et isotrope, non dispersif ($\omega = ck$), c'est-à-dire dans lequel les ondes se propagent à une vitesse constante c.

A partir de cette hypothèse on montre que :

$$g(\omega) = \frac{9\,rN\,\omega^2}{\omega_D^3} \qquad 0 \leqslant \omega \leqslant \omega_D \qquad |21|$$

où ω_D est défini par la condition de normalisation |15|.

Le calcul conduit à l'expression suivante de la chaleur spécifique :

$$C_v = 3\,rN\,k\,D\,(\theta_D/T) \qquad |22|$$

où k est la constante de BOLTZMANN, θ_D la température de DEBYE :

$$\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k} \qquad |23|$$

et D (θ_D/T) la fonction de DEBYE pour un solide tridimensionnel :

$$D(\theta_D/T) = 3 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{(\theta/T)^4 \exp(\theta/T)}{(\exp(\theta/T) - 1)^2} d(\theta/T) \qquad |24|$$

Ce modèle permet de retrouver la loi en T^3 de la variation thermique de la chaleur spécifique des solides isolants aux basses températures et à plus hautes températures la loi empirique de DULONG et PETIT.

De plus, ce modèle présente l'avantage de décrire la chaleur spécifique d'un solide en fonction d'un seul paramètre θ_D et de pouvoir décrire l'écart à la loi théorique par la relation $\theta_D = f(T)$.

Par contre, pour les solides anisotropes du point de vue vibrationnel, à structures linéaires ou lamellaires comme le selenium, le graphite et de nombreux hauts polymères, le modèle de DEBYE s'avère insuffisant. TARASOV (9) a proposé un modèle dans lequel la dimensionnalité du solide (mono, bi ou tridimensionnel) est prise en considération.

c) Modèle de TARASOV (9)(10)

On montre que l'on peut généraliser les expressions |21||22||23| et écrire en posant n = 1, 2 ou 3 (3), pour un réseau mono, bi ou tridimensionnel :

$$g(\omega) = \frac{3 n N}{\omega_n^n} \omega^{n-1} \qquad |25|$$

$$C_v = 3 N k D_n (\theta_n/T) \qquad |26|$$

avec $$D_n = n \left(\frac{T}{\theta_n}\right)^n \int_0^{\theta_n/T} \frac{(\theta/T)^{n+1} \exp(\theta/T)}{(\exp(\theta/T) - 1)^2} d(\theta/T) \qquad |27|$$

Aux basses températures, $C_v \sim T^n$ et pour n = 3, on retrouve la loi de DEBYE.

En supposant que même une structure anisotrope (en couches ou en chaînes) se conduit comme un milieu continu élastique et isotrope, pour des vibrations de grandes longueurs d'onde, mais que par contre pour des plus courtes longueurs d'onde, les vibrations élastiques sont alors complètement découplées entre chaînes ou plans voisins, TARASOV a montré que la chaleur spécifique pouvait s'écrire :

$$C_v/3R = D_1(\theta_1/T) - (\theta_2/\theta_1)\left[D_1(\theta_2/T) - D_2(\theta_2/T)\right] - (\theta_3^2/\theta_2\theta_1)\left[D_2(\theta_3/T) - D_3(\theta_3/T)\right] \quad |28|$$

Cette équation repose sur les hypothèses suivantes :

- 3 N_3 pulsations sont distribuées dans l'intervalle 0 - ω_3, comme dans un milieu continu tridimensionnel :

$$g_3(\omega)\, d\omega = \frac{9\, N_3\, \omega^2}{\omega_3^3}\, d\omega \quad |29|$$

- 3 N_2 pulsations sont distribuées dans l'intervalle ω_3 - ω_2 comme dans un milieu continu bidimensionnel :

$$g_2(\omega)\, d\omega = \frac{6\, N_2\, \omega\, d\omega}{\omega_2^2 - \omega_3^2} \quad |30|$$

- 3 N_1 pulsations sont distribuées dans l'intervalle ω_2 - ω_1 comme dans un milieu monodimensionnel :

$$g_1(\omega)\, d\omega = \frac{3\, N_1\, d\omega}{\omega_1 - \omega_2} \quad |31|$$

Le nombre total des vibrations est 3 N :

$$3N = 3\,N_1 + 3\,N_2 + 3\,N_3 \qquad |32|$$

et

$$\theta_n = \frac{\hbar\,\omega_n}{k} \qquad |33|$$

désigne les températures caractéristiques correspondantes.

Le spectre $g(\omega)$ d'un tel modèle est décrit sur la figure I-4. Notons que lorsque T tend vers zéro, l'équation |28| est analogue à l'équation de DEBYE aux basses températures si l'on pose :

$$\theta_D = \sqrt[3]{\theta_3\,\theta_2\,\theta_1} \qquad |34|$$

- Dans le cas d'un solide "tridimensionnel" (diamant, par exemple), on pose $\theta_3 = \theta_2 = \theta_1$ ou $3\,N_3 = 3\,N_1$ et l'équation |28| donne la chaleur spécifique de la théorie de DEBYE (avec $\theta_D = \theta_3$).
- Pour un solide "bidimensionnel" (graphite, par exemple), on pose $\theta_3 \neq \theta_2 = \theta_1$ ou $3\,N_3 + 3\,N_2 = 3\,N$ et l'équation |28| s'écrit :

$$C_{2(3)}/3R = D_2(\theta_2/T) - \theta_3^2/\theta_2^2 \left[D_2(\theta_3/T) - D_3(\theta_3/T)\right] \qquad |35|$$

et

$$\theta_D = \sqrt[3]{\theta_3\,\theta_2^2} \qquad |36|$$

- Pour un solide monodimensionnel (selenium, par exemple), on pose $\theta_3 = \theta_2 \neq \theta_1$ ou $3\,N_1 + 3\,N_3 = 3\,N$.

$$C_{1(3)}/3R = D_1(\theta_1/T) - (\theta_3/\theta_1)\left[D_1(\theta_3/T) - D_3(\theta_3/T)\right] \qquad |37|$$

avec

$$\theta_D = \sqrt[3]{\theta_3^2\,\theta_1} \qquad |38|$$

I.4 - Anomalies de chaleur spécifique

Nous venons d'étudier, au paragraphe précédent, la chaleur spécifique d'un ensemble de particules pouvant occuper un très grand nombre de niveaux d'énergie. Si, par contre, ce nombre est très petit, par exemple égal à deux, la chaleur spécifique d'un tel système s'écrira (11) :

$$C_v = k\,(\Delta E/kT)^2 \frac{\bar{g}\exp(\Delta E/kT)}{\left[1+\bar{g}\exp(\Delta E/kT)\right]^2} \qquad |39|$$

avec $\bar{g} = \frac{g_1}{g_o}$: rapport des dégénérescences des niveaux E_1 et E_o et $\Delta E = E_1 - E_o$.

Ce cas, connu sous le nom d'anomalie de SCHOTTKY, correspond par exemple au dédoublement du niveau d'énergie électronique par effet ZEEMAN dû à l'existence d'un champ magnétique interne (sels paramagnétiques) ou externe.

A partir de ce cas simple, divers modèles peuvent être envisagés. Ainsi, un cas plus complexe a été étudié par ANDERSON et coll. (12) ; ces auteurs ont supposé, par suite de configurations particulières d'atomes, ou de déformations locales, non plus une valeur de ΔE constante, mais un spectre continu de ΔE, et une densité de niveaux $n(\Delta E)$, par unité de ΔE et unité de volume, proportionnelle à T. Le calcul menait alors à l'expression d'une chaleur spécifique proportionnelle à T.

C'est une explication théorique plausible de la variation thermique linéaire de la chaleur spécifique des verres à très basse température.

MEIJER et coll. (13) ont donné l'expression de la chaleur spécifique de n niveaux non dégénérés également espacés. Au cas limite $n = \infty$, la courbe obtenue se confond avec la fonction d'EINSTEIN ; en effet, le spectre énergétique est alors similaire à celui de l'oscillateur harmonique.

Une telle analyse montre que l'existence d'une anomalie de chaleur spécifique est dans ce cas (on ne considère pas icile problème destransitions de phases) liée à l'existence d'un système possédant un nombre fini d'états d'énergie disponibles. Ainsi, en utilisant les lois d'additivité précédemment émises pour rendre compte de la chaleur spécifique, on peut pratiquement paramétrer tous les types de variation thermique habituellement rencontrés.

II - CHALEUR SPECIFIQUE DES POLYMERES ET DES BIOPOLYMERES

II.1 - Généralités

La chaleur spécifique de nombreux hauts polymères linéaires a été déterminée dans les vingt dernières années entre 1 K et 400 K. Une mise au point récente sur ce sujet a été effectuée par WUNDERLICH (3).

Comparés aux solides simples, les hauts polymères se distinguent par :

- une structure chimique beaucoup plus complexe : le remplacement des atomes d'une chaîne par un groupe d'atomes possédant leurs vibrations internes propres, vibrations couplées plus ou moins avec celles de la chaîne, complique singulièrement le spectre de fréquence.

- une structure physique mal caractérisée : existence d'une faible cristallinité, liée en particulier à des variations dans les longueurs de chaînes. De plus, pour une même identité chimique, plusieurs formes peuvent apparaître, comme dans le cas du polypropylène : isotactique (les groupes méthyl sont situés d'un même côté du plan défini par la chaîne en zig-zag des atomes de carbone), syndiotactique (répartition alternée des méthyl) et atactique (répartition aléatoire).

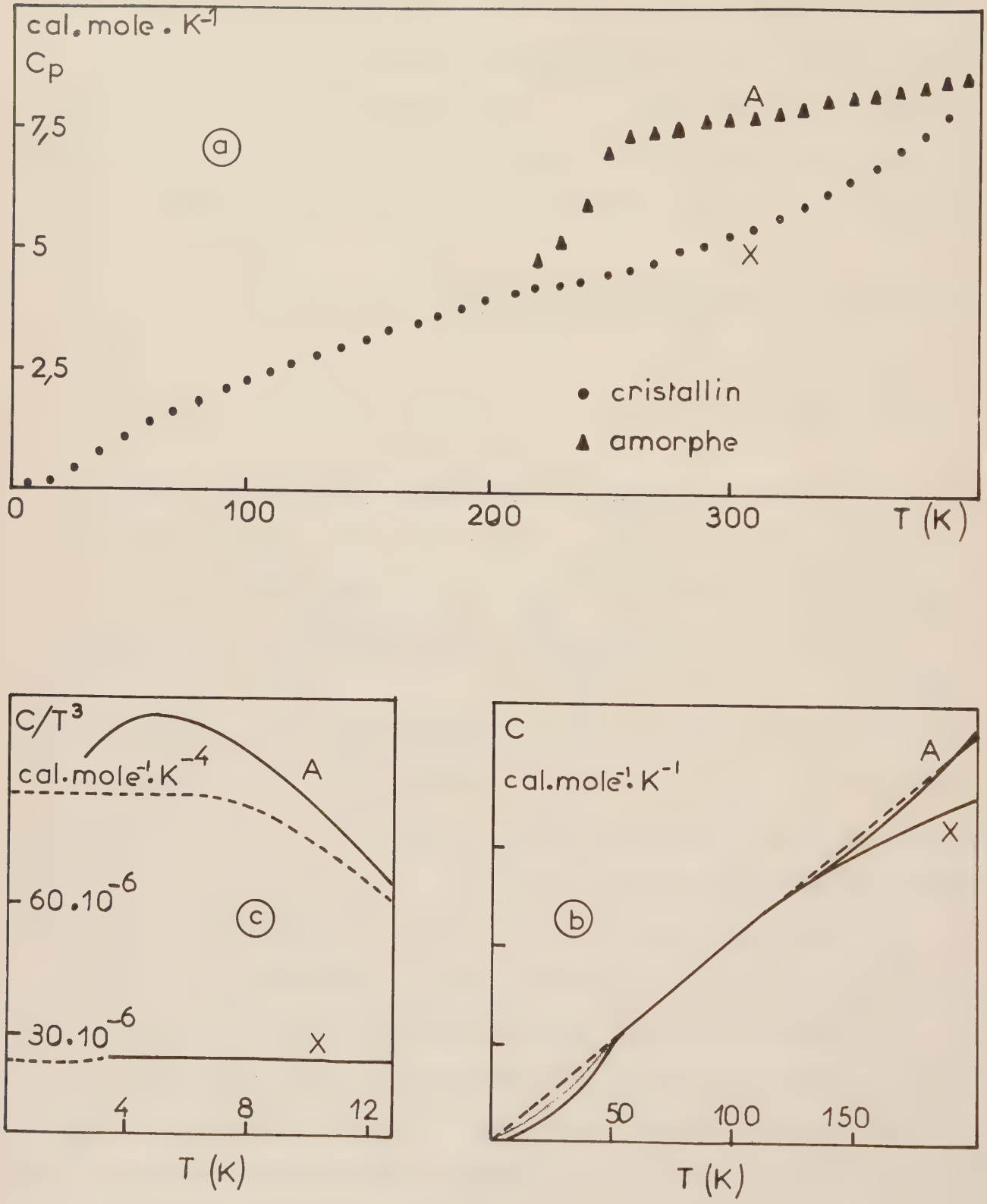


Figure I - 6 : Chaleur spécifique du polyéthyline (d'après (3), (15), (16)
A = amorphe, X = cristallin.

Cependant, l'étude de la chaleur spécifique de nombreux hauts polymères a permis de mettre en évidence certains points communs à presque tous les polymères :

- la présence d'une transition vibreuse à haute température (entre 250 K et 450 K),

- l'influence de la cristallinité pour des températures inférieures à 60 K et supérieures à 150 - 200 K,

- un domaine de température intermédiaire (60 K - 150 K), dans lequel apparaît une variation thermique linéaire de la chaleur spécifique caractéristique de la chaîne macromoléculaire.

Dans ce domaine de température, la chaleur spécifique est principalement déterminée par la nature chimique des molécules constituant le polymère ; la chaleur spécifique est alors additive et WUNDERLICH (14) a pu établir une systématique qui rend compte avec une bonne précision de la chaleur spécifique de nombreux polymères.

II.2 - Chaleur spécifique du polyéthylène

Le polyéthylène est de loin le polymère le plus étudié ; il est certainement mieux connu que de nombreux corps simples.

Sa chaleur spécifique est représentée sur la figure I-6 ; on y trouve les trois domaines de température précédemment cités.

TUCKER et REESE (15), en étudiant entre 1 K et 30 K trois échantillons de densités différentes, ont mis en évidence l'influence de la cristallinité : à une même température, la chaleur spécifique est une fonction linéaire de la cristallinité, si bien que les valeurs de la chaleur spécifique du polyéthylène complètement amorphe et complètement cristallin ont pu être déduites par extrapolation. Ils ont ainsi montré :

- que la chaleur spécifique de l'échantillon 100 % cristallin suivait une loi en T^3 au-dessous de 9 K,

- que les échantillons semi-cristallins présentaient un écart à la loi en T^3. (figure I-6(c)).

Cet excès de chaleur spécifique, présent dans d'autres solides amorphes (16), semble lié à la partie amorphe des échantillons et dû, comme le suggère ROSENSTOCK (17),aux mouvements de groupes à l'intérieur de cavités de la structure amorphe. On peut en rendre compte, en ajoutant à la contribution en T^3 du réseau, une fonction d'EINSTEIN, caractéristique d'un type de défaut (11) :

$$C_v = \alpha T^3 + \gamma E (\theta_E/T)$$

où θ_E = 23 K et γ représente le nombre total (par gramme ou par mole) de vibrateurs d'EINSTEIN pris en considération.

Dans un plus grand domaine de température (1 - 200 K), la courbe obtenue en retranchant la contribution du terme d'EINSTEIN, peut être convenablement paramétrée à l'aide du modèle macroscopique de TARASOV, en utilisant le spectre de distribution de la figure I-5.

Ainsi TUCKER et RESSE (15) ont trouvé comme valeurs des températures de DEBYE précédemment définies

θ_1 = 874 K θ_3 = 143 K pour l'échantillon cristallin

θ_1 = 874 K θ_3 = 78,6 K pour l'échantillon amorphe

Ces résultats nous amènent à effectuer quelques remarques sur la signification physique de ces températures caractéristiques : en effet, en considérant un modèle atomique (14), on montre qu'elles sont proportionnelles à la racine carrée des constantes de forces et inversement proportionnelles à la racine carrée des masses atomiques ($\theta \sim \sqrt{f/M}$).

De plus, comme le souligne REESE (16), la chaleur spécifique, dans le domaine où elle est linéaire et identique pour un échantillon totalement cristallin et totalement amorphe, est proportionnelle à T/θ_1. θ_1 rend donc compte de la nature chimique du polymère (systématique de WUNDERLICH) et doit donc être identique pour des échantillons du même polymère, quel que soit leur taux de cristallinité.

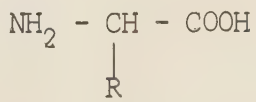
Ainsi, aussi longtemps que le squelette carboné est similaire dans différents polymères, θ_1 est largement déterminé par la masse des groupes d'atomes attachés aux carbones de la chaîne.

Au contraire, θ_3 dépend des forces intermoléculaires entre chaînes et est donc sensible à l'arrangement tridimensionnel ; il doit donc diminuer à mesure que le solide s'éloigne d'un état purement cristallin pour passer à un état amorphe.

II.3 - Substances d'intérêt biologique

II.3.1 - Acides α-aminés

Il existe vingt acides carboxyliques α-aminés d'origine naturelle (c'est-à-dire obtenus par hydrolyse des protéines les plus courantes (18)). Ce sont des solides moléculaires, répondant à la formule générale :



R désignant le groupe latéral (H - pour la glycine, CH_3 - pour l'alanine, ...). Ils cristallisent soit dans le système orthorhombique, soit dans le système monoclinique ; un seul cristallise dans le système hexagonal : la cysteine ($R = SH - CH_2 -$).

Les chaleurs spécifiques de la quasi totalité de ces acides α-aminés ont été déterminées par HUTCHENS et coll (19 à 25), entre 10 K et 300 K. Aucune systématique n'a pu être déduite de ces résultats. Cependant, si l'on divise les acides aminés en trois classes (26) :

- ceux à résidus non polaires,
- ceux à résidus polaires, mais non chargés,
- ceux à résidus polaires et chargés,

on observe à 10 K, dans chacune de ces classes, une augmentation de la chaleur spécifique, exprimée en cal/gr. K, en fonction de la masse moléculaire.

Remarquons qu'à cette température, la loi de DEBYE ($C_v \sim T^3$) n'est pas complètement observée et que seules des mesures aux plus basses températures permettraient l'établissement d'une comparaison quantitative.

De plus, il faut noter l'influence sur la chaleur spécifique des constantes de force entre atomes ou groupement d'atomes, donc l'influence de la structure sur les branches acoustiques et optiques intermoléculaires : à 10 K, la chaleur spécifique des différents acides α-aminés, toujours exprimée en cal/gr.K, varie d'un facteur 10, alors qu'à haute température (273,15 K par exemple), l'écart n'est que de ± 10 %.

Il n'existe pas d'études comparatives avec les méthodes spectroscopiques. Nous avons simplement noté le cas de la L-alanine intéressant pour la présente étude : GUPTA (27) a déterminé le spectre global de phonons, représenté par la forme de la fonction de distribution $g(\omega)$, par diffusion inélastique des neutrons sur un échantillon polycristallin de L-alanine.

La chaleur spécifique d'un petit peptide, la glycylglycine (NH_2-CH_2-CO-NH-CH_2-COOH) a été mesurée par HUTCHENS et coll (28). On peut remarquer qu'à 10 K, la chaleur spécifique du dimère, exprimée toujours en cal/gr.K, est 1,6 fois celle du monomère, alors qu'à 273,15 K, elles sont pratiquement identiques.

II.3.2. - Polypeptides et protéines

Les acides aminés peuvent se condenser entre eux pour former après élimination d'eau des peptides (18) dont les plus simples sont des homopolymères synthétisés en laboratoire.

Le mot protéine se rapporte à des peptides naturels contenant plus d'une cinquantaine de résidus d'acides aminés dans une même molécule.

L'ensemble des mesures de chaleur spécifique effectuées à ce jour sur ces substances d'intérêt biologique (acides α-aminés, polypeptides et protéines) est porté dans le tableau I-1.

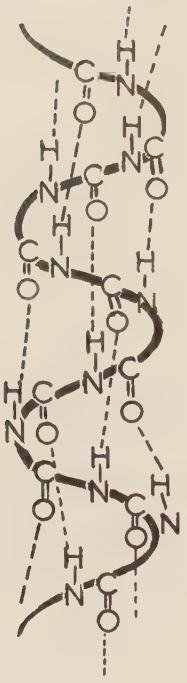
La plupart des polypeptides et la poly-L-alanine en particulier, choisie comme exemple, peut exister sous plusieurs formes à l'état solide (fig. I-7) :

- une structure en hélice de forme α : des liaisons hydrogènes reliant des résidus séparés par trois autres résidus sont responsables de l'établissement d'une structure hélicoïdale stable.

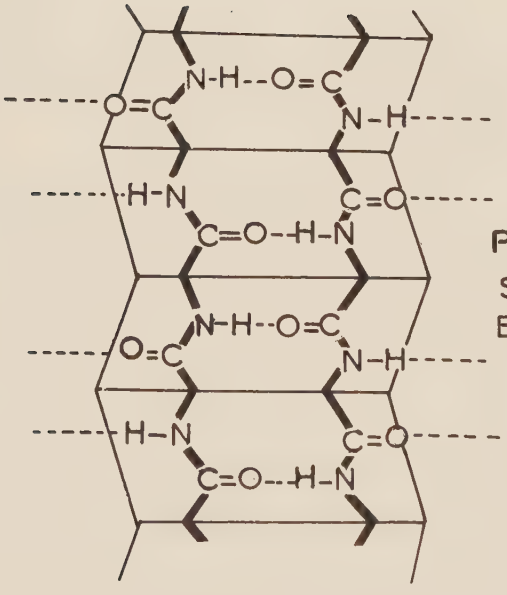
- une structure étirée en forme β dans laquelle les liaisons hydrogènes ne s'établissent plus entre résidus d'une même chaîne, mais entre chaînes voisines.

- une phase amorphe en pelote statistique qui n'est pas toujours stable à l'état solide. Ainsi, FINEGOLD et CUDE (30 à 32) ont étudié des échantillons de poly-L-alanine en phase α et β et un autre échantillon dans lequel ils n'ont observé par spectroscopie infrarouge aucune des bandes caractéristiques de la forme α ou de la forme β. Ils en ont déduit que ce dernier échantillon était sous une forme de pelote statistique, analogue à celle apparaissant dans la transition hélice-pelote (32), étudiée en solution.

Différents modèles phénoménologiques ont été utilisés pour interpréter les variations thermiques de la chaleur spécifique présentées sur le tableau I-1.



POLY_L_ALANINE
STRUCTURE EN
HELICE α



POLY_L_ALANINE
STRUCTURE β
EN FEUILLETS PLISSES

Figure I-7 : Représentations schématiques de la poly-L alanine sous forme d'hélice α et de feuillets plissés (en forme β).

Echantillons	Auteurs	Domaine de température	Modèle utilisé
Acides aminés (19)	HUTCHENS, COLE et STOUT (19 à 25) (1960-64)	10 K - 350 K	
Dipeptides :			
Glycylglycine	HUTCHENS, COLE et STOUT (28) (1970)	10 K - 350 K	
L-alanine	DELHAES, DAUREL et DUPART (29) (1972)	1,3K - 4,3 K	DEBYE
α poly-L-alanine			
α poly-L-alanine	FINEGOLD et CUDE (30 à 31) (1972)	1,8K - 20 K	TARASOV
β poly-L-alanine	FINEGOLD et CUDE (30 à 31) (1972)	1,8K - 20 K	TARASOV
Poly-L-alanine (pelote statistique)	FINEGOLD et CUDE (32) (1972)	1,8K - 20 K	TARASOV
Protéines :			
Insuline de boeuf	HUTCHENS, COLE et STOUT (35) (1969)	10 K - 350 K	
Chymotrypsinogène A	DELHAES (34) (1970)		TARASOV

- Tableau I-1 -

Les acides α-aminés et le dipeptide cité n'ont pas fait l'objet d'études particulières, mais ils apparaissent se comporter comme des solides moléculaires classiques.

En ce qui concerne les biopolymères, nos premiers résultats expérimentaux (29) montrent qu'ils suivent, en première approximation, dans le domaine de température 1,3 K - 4,3 K, la loi de DEBYE pour un solide tridimensionnel.

Par contre, dans un plus grand domaine de température, FINEGOLD et CUDE (30 à 32) utilisent le modèle de TARASOV auquel ils ajoutent des oscillateurs d'EINSTEIN associés à l'existence de défauts (33) pour paramétrer l'ensemble de leurs résultats.

Ils ont mis ainsi en évidence le passage d'un comportement tridimensionnel à un comportement monodimensionnel dans le cas de la poly-L-alanine sous forme α et sous forme dite de pelote statistique, et le passage d'un comportement tridimensionnel à un comportement bidimensionnel dans le cas de la forme β.

Il nous apparaît cependant que le domaine de température dans lequel les courbes théoriques et expérimentales concordent est trop restreint (1,8 K - 10 K) pour fournir un résultat univoque.

DELHAES (34) a paramétré les résultats de la chaleur spécifique de deux protéines : l'insuline de boeuf et le chymotrypsinogène A (35) à partir du modèle de TARASOV.

En supposant le passage d'une structure monodimensionnelle à une structure bi ou tridimensionnelle (cf. expression générale du modèle de TARASOV (eq. 28)), il rend compte des résultats expérimentaux. Il montre également qu'une étude au-dessous de 10 K doit être entreprise pour lever cette ambiguité.

En effectuant de tels paramétrages, un problème important se pose, car il faudrait, en principe, pouvoir dénombrer le nombre de vibrateurs contenus dans une cellule unité. Dans le cas de tels biopolymères, on ne peut pas

effectuer une telle évaluation et on est donc obligé de faire un choix arbitraire en exprimant la chaleur spécifique pour une quantité définie de produit.

Du point de vue spectroscopique, des travaux expérimentaux et théoriques ont été publiés. Nous nous sommes essentiellement intéressés aux spectres de phonons de basses énergies ; par diffusion inélastique des neutrons sur des échantillons polycristallins, GUPTA, BOUTIN et TREVINO (36) ont déterminé les fonctions densité $g(\omega)$ pour la poly-L-alanine sous forme α et la polyglycine sous forme I et sous forme II (37). SRIVASTAVA et GUPTA (38) ont plus récemment étudié, par la même technique, la conformation des chaînes de poly-DL-alanine en mettant en évidence des différences avec la poly-L-alanine sous forme α.

Du point de vue théorique, divers auteurs ont essayé de calculer les modes normaux de vibrations de ces polypeptides simples en utilisant des modèles atomiques. Citons en particulier les travaux de ITOH et SHIMANOUCHI (39), PETICOLAS et DOWLEY (40), FANCONI et PETICOLAS (41), FANCONI, SMALL et PETICOLAS (42).

Il existe un assez bon accord entre les résultats théoriques et expérimentaux pour les branches optiques ; en ce qui concerne les branches acoustiques, les résultats obtenus par diffraction des neutrons sur des poudres ne permettent pas de vérifier quantitativement ces calculs, mais il apparaît une assez nette différence entre l'évaluation théorique de la chaleur spécifique de la poly-L-alanine sous forme α (42) et le résultat expérimental obtenu à basse température : nous reviendrons sur ce problème ultérieurement.

II.4 - Position du problème

Les polypeptides, et en particulier les homopolymères d'acides α-aminés, telle que la poly-L-alanine, se situent tant à cause de leurs propriétés physiques que chimiques, entre les polymères classiques (polyéthylène, nylon)

et les protéines dont elles constituent des macromolécules modèles : l'étude de certaines de leurs propriétés constitue une étape vers une meilleure compréhension des protéines, grâce aux nombreuses connaissances acquises dans le domaine des hauts polymères.

Deux questions peuvent alors être posées :

- comment apparaît l'enchaînement hélicoïdal lorsque le degré de polymérisation augmente ? Il faudrait, pour cela, étudier plusieurs multimères d'une même série et même plusieurs séries pour observer l'influence des chaînes latérales.

- est-ce que les différentes phases possibles d'un polypeptide (hélice, feuillets plissés, pelote statistique) peuvent être caractérisés par une telle étude ?

Dans le cas d'une réponse affirmative, on pourrait envisager d'analyser la structure d'une protéine au moyen de la mesure de la chaleur spécifique à basse température.

Pour étudier ces principaux points, nous avons envisagé de monter un dispositif de variation thermique de la chaleur spécifique dans le plus grand domaine possible de température et d'examiner le comportement de l'acide aminé L-alanine et des peptides dérivés.

BIBLIOGRAPHIE

(1) W. NERNST et F.A. LINDEMANN - Z. Electrochem., 17, 817 (1911).

(2) C. KITTEL - Eléments de Physique statistique.

(3) B. WUNDERLICH et H. BAUR - Advances in Polymer Science - Band 7, Heft 2 (Springer Verlag - 1970).

(4) N. BORN et K. HUANG - Dynamical theory of crystal lattices -(London, Oxford Univ. Press, 1954).

(5) J. DE LAUNAY - Solid State Physics, Vol. 2 - New-York, London, Academic Press Inc (1956).

(6) G. TURREL - Vibrational Spectra of Crystals - Manuscrit, Bordeaux (1970).

(7) C. KITTEL - Introduction to Solid State Physics - 3rd Edition (J. Wiley 1967).

(8) B.N. BROCKHOUSE - Phonons, Edit., R.W.H. Stevensen (Oliver et Boyd, 1966).

(9) V.V. TARASOV - Zh. F.Z. Khim., 27, 1430, 1953.

(10) V.V. TARASOV et G.A. YUNITSKII - Zh. Fiz. Khim., 39, p. 2077 (1965).

(11) E.S.R. GOPAL - Specific heats at low temperatures, Heywood Books (London).

(12) P.W. ANDERSON, B.I. HALPERIN et C.M. VARNA - Philosophical Magazine, Vol. 25, p. 1 (1971).

(13) P.H.E. MEIJER, J.H. COLWELL et B.P. SHAM - Amer. J. of Phys., vol. 41, p. 333 (1973).

(14) B. WUNDERLICH - Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., vol. 9, n° 2, p. 1206 (1968).

(15) J.E. TUCKER et W. REESE - J. of Chem. Phys., 46 (4), p. 1388 (1967).

(16) W. REESE - J. Appl. Phys., 37, 3959 (1966).

(17) H.B. ROSENSTOCK - J. Phys. Chem. Solids, 23, 659 (1962).

(18) K.D. KOPPLE - Peptides et acides aminés - Edition française, Ediscience (1968).

(19) J.O. HUTCHENS, A.G. COLE et J.W. STOUT - J. Am. Chem. Soc., 82, 4813 (1960).

(20) J.O. HUTCHENS, A.G. COLE et J.W. STOUT - J. Phys. Chem., 67, 1128 (1969).

(21) A.G. COLE, J.O. HUTCHENS et J.W. STOUT - J. Phys. Chem., 67, 1852 (1963).

(22) A.G. COLE, J.O. HUTCHENS et J.W. STOUT - J. Phys. Chem., 67, 2245 (1963).

(23) J.O. HUTCHENS, A.G. COLE et J.W. STOUT - J. Biol. Chem., 238, 2407 (1963).

(24) J.O. HUTCHENS, A.G. COLE et J.W. STOUT - J. Biol. Chem., 239, 591 (1964).

(25) J.O. HUTCHENS, A.G. COLE et J.W. STOUT - J. Biol. Chem., 239, 4194 (1964).

(26) R.E. DICKERSON et I. GEIS - The structure and action of PROTEINS, Harper and Raw, Publishers, New-York, Evanston - London.

(27) V.D. GUPTA et M.V. KRISHNAN - J. Phys. B, 3, 572 (1970).

(28) J.O. HUTCHENS, A.G. COLE et J.W. STOUT - J. Biol. Chem., 244, 33 (1970).

(29) P. DELHAES, M. DAUREL et E. DUPART - C.R. Acad. Sci. Paris, 274 B, 308 (1972).

(30) L. FINEGOLD et J.L. CUDE - Biopolymers, 11, 2483 (1972).

(31) L. FINEGOLD et J.L. CUDE - Nature, 238, 38 (1972).

(32) L. FINEGOLD et J.L. CUDE - Biopolymers, 11, 683 (1972).

(33) C.L. CHOY, R.G. HUNT et G.L. SALINGER - J. Chem. Phys., 52, 3629 (1970).

(34) P. DELHAES - C.R. Acad. Sci. Paris, 270 B, 1522 (1970).

(35) J.O. HUTCHENS, A.G. COLE et J.W. STOUT - J. Biol. Chem., 244, 26 (1969).

(36) V.D. GUPTA, H. BOUTIN et S. TREVINO - Nature, 214, 1325 (1967).

(37) E. KATCHALSKI, M. SELA, I.T. SILMAN et A. BERGER - dans The proteins, H. Neurath, éditeur, II, chap. X.

(38) R.B. SRIVASTAVA et V.D. GUPTA - Chem. Phys. Letters, vol. 13, n° 6, p. 628 (1972).

(39) K. ITOH et T. SHIMANOUCHI - Biopolymers 9, 383 (1970).

(40) W.L. PETICOLAS et M.W. DOWLEY - Nature, 212, 400 (1966).

(41) B. FANCONI et W.L. PETICOLAS - Biopolymers, 10, 2223 (1971).

(42) B. FANCONI, E.W. SMALL et W.L. PETICOLAS - Biopolymers, 10, 1277 (1971).

- Chapitre II -

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les mesures de chaleur spécifique entre 1 et 300 K ont été effectuées en utilisant :

- entre 1 et 4,2 K, une "cellule" réalisée par G. BLONDET-GONTE (1), qui nous a permis d'obtenir des résultats préliminaires (voir les résultats obtenus chapitre III).

- entre 20 et 300 K, un dispositif mis au point par F. ALY (2) et fonctionnant selon une méthode analogue à celle qui va être décrite.

- entre 1 et 50 K, un ensemble expérimental que nous avons élaboré et mis en oeuvre. Pour ce faire, nous avons été amené à effectuer les opérations suivantes :

. concevoir et réaliser une cellule de mesure,

. étalonner un thermomètre dans cette gamme de températures,

. effectuer la mesure de la chaleur spécifique d'un bloc de cuivre, électrolytiquement pur.

Ce dernier point avait pour but de contrôler les possibilités de cette cellule de mesure, l'étalonnage du thermomètre et déterminer expérimentalement la précision à laquelle nous pouvions nous attendre.

C'est l'ensemble de ce travail que nous nous proposons d'exposer dans ce chapitre.

I - MESURE DE LA CHALEUR SPECIFIQUE

I.1 - Principe

Nous avons choisi d'effectuer nos mesures par méthode adiabatique, en accord avec la définition thermodynamique ; il existe cependant des méthodes non adiabatiques (7), mais la méthode adiabatique est plus appropriée à l'étude d'échantillons possédant à la fois une faible conductivité thermique et une grande capacité calorifique, comme c'est notre cas.

L'expérience se déroule en deux temps :

- l'échantillon, amené à la température T désirée, qui est celle de son environnement, est alors isolé thermiquement ;
- un apport de chaleur déterminé ΔQ entraîne une augmentation de température ΔT.

Le rapport de ces deux grandeurs définit une chaleur spécifique à la température moyenne $\overline{T}$:

$$C_{(\overline{T})} = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$, calculée pour un gramme de substance.

Dans des conditions adiabatiques idéales (expérience en deux temps avec interrupteur thermique), la variation de température aura l'allure d'un pulse idéal de température représenté sur la figure II.4(a).

Cependant, l'expérience ne permet pas de négliger les facteurs suivants :

- la conductivité thermique de l'échantillon et des autres composants nécessaires à la mesure,
- les échanges thermiques entre l'échantillon et son environnement.

Nous examinerons ces problèmes dans les prochains paragraphes après avoir décrit notre cellule de mesure de la chaleur spécifique.

I.2 - Description de la cellule

Nous avons donc conçu une cellule de mesure de la chaleur spécifique capable de fonctionner dans une large gamme de températures semblable à celle décrite par A.J. LEADBETTER (3), par exemple. Elle a été entièrement réalisée à l'atelier mécanique du Centre de Recherches Paul Pascal.

a) Présentation générale

La cellule de mesure s'adapte à un cryostat à hélium liquide muni d'une garde d'azote, fabriqué par la Société MERIC.

Deux parties doivent être distinguées :

- une partie inférieure, située dans le bain cryogénique : c'est la chambre expérimentale ;
- une partie supérieure à la température ambiante : c'est le chapeau de la cellule.

* La partie supérieure rassemble les différents passages et sorties nécessaires :

. Circuits électriques

. Contact thermique

. Transfert de l'hélium liquide

. Vide

Deux jauges de pression sont reliées à la sortie de pompage de la chambre expérimentale : une jauge de type Pirani pour les pressions supérieures à 10^{-3} torr et une jauge à ionisation pour des pressions inférieures à cette valeur.

Deux mécanismes permettent d'actionner de l'extérieur l'interrupteur thermique et la vanne à pointeau, décrits plus loin.

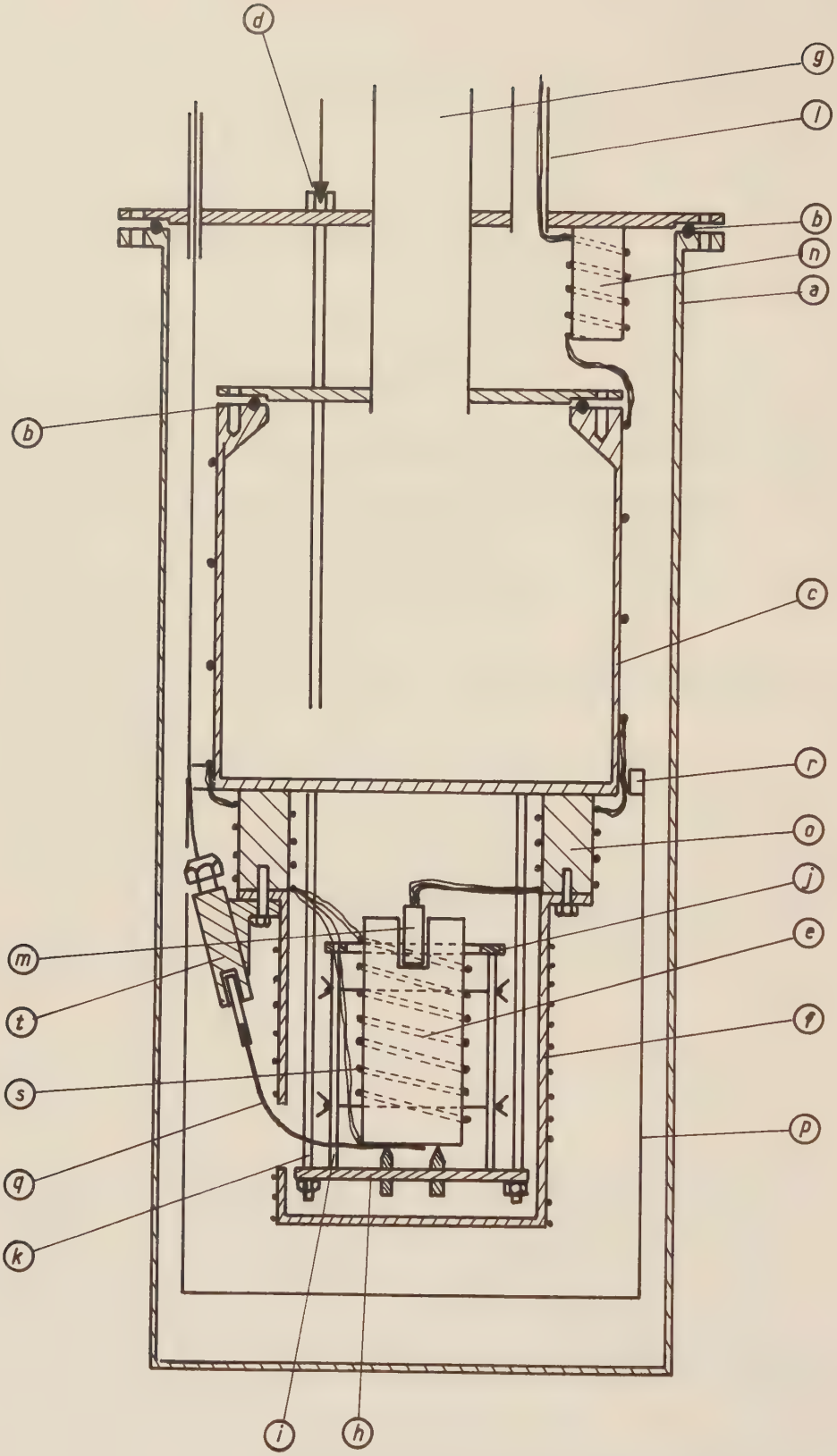


Figure II - 1 : Schéma de la chambre expérimentale

L'étanchéité de l'ensemble est assuré par différents joints toriques classiques.

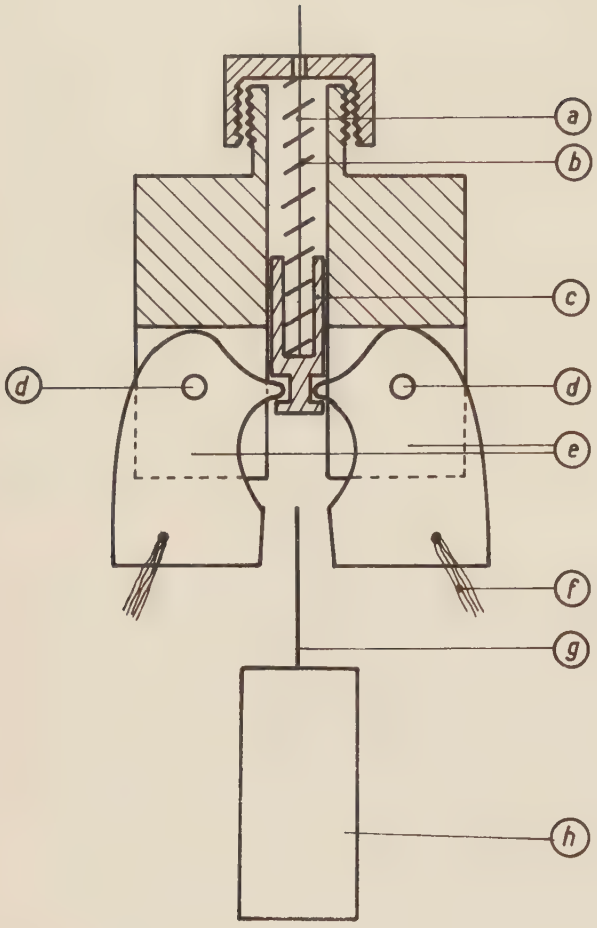
* La partie inférieure ou chambre expérimentale (figure II.1) est dotée d'un capot mobile (a) en laiton. L'échantillon (e), entouré d'un écran en cuivre (f), est séparé du bain cryogénique par une chambre étanche (c) en acier inoxydable. Cette chambre (c) permet d'obtenir des températures inférieures à 4,2 K en y introduisant de l'hélium liquide par la vanne à pointeau (d) et en pompant par l'intermédiaire du tube (g). Pour obtenir des températures supérieures à 4,2 K, on utilise une résistance de chauffage bobinée sur l'écran en cuivre (f) et reliée à une régulation automatique. La chambre (c), dans laquelle on peut faire varier la pression gazeuse, constitue alors une impédance thermique variable.

L'étanchéité est assurée par des joints d'indium (b).

Le chapeau et la chambre expérimentale sont connectés par les tubes de pompages. Des écrans thermiques disposés le long de cestubes, limitent l'apport de calories, par rayonnement et par convection de vapeur d'hélium, de la partie supérieure.

b) Fixation et isolement de l'échantillon

Les échantillons doivent être massifs (au minimum quelques grammes) et de préférence de forme cylindrique. Une résistance de constantan (s) de 300 à 400 Ω, enroulée à sa surface, est utilisée comme élément chauffant. L'élément thermométrique (m) est un cristal de germanium dopé à l'arsenic placé dans une capsule en cuivre ; il est positionné dans une cavité cylindrique, aménagée à cet effet, au sommet de l'échantillon. La résistance et le thermomètre sont collés avec du vernis G.E. 7031, isolant électrique mais assez bon conducteur thermique dans ce domaine de température. L'échantillon repose sur des pointes en téflon dans un dispositif "porte-échantillon", constitué par un plateau inférieur (h) en téflon, relié par de fines tiges de cuivre (i) à une bague en



a fil d'acier.

b ressort.

c piston.

d axes de rotation des machoires.

e machoires.

f shunt thermique entre les machoires et l'écron en cuivre.

g fil de cuivre.

h échantillon.

Figure II - 2 : Interrupteur thermique

téflon (j). L'échantillon est centré par des fils de coton sur le porte-échantillon, suspendu par quatre tiges filetées (k) à la chambre (c).

Afin de diminuer les pertes thermiques par conduction gazeuse, un vide poussé (10^{-6} torr environ) est obtenu au bout de plusieurs jours de pompage dans l'enceinte expérimentale par l'intermédiaire du tube (l). Ce tube sert également à l'acheminement des fils électriques.

Pour minimiser les échanges de chaleur le long des fils électriques, ces derniers sont attachés thermiquement à la sortie du tube (l) à un premier échangeur thermique (n), à la température du bain cryogénique, puis aux deux échangeurs thermiques (o) à la température de l'écran en cuivre (f). Des fils supraconducteurs au-dessous de 7 K (non représentés sur la figure II.1) sont intercalés entre ces derniers échangeurs et l'échantillon afin de parfaire l'isolement thermique de ce dernier.

c) Ecrans thermiques - Stabilisation en température

Un écran en cuivre (f) est fixé aux échangeurs thermiques qui constituent une source froide. Une résistance chauffante bobinée sur l'écran apporte les calories nécessaires à la stabilisation en température. Deux capteurs de température constitués par une résistance de platine pour les températures supérieures à 30 K, et d'une résistance de carbone pour les températures inférieures sont placés sur l'écran avec du vernis G.E. 7031.

Un régulateur de température (RCP 4300, AIR LIQUIDE) compare à chaque instant le signal issu des capteurs à une tension de consigne réglable. Ce signal, après amplification, subit une détection synchrone, et après filtrage et correction, commande un amplificateur de puissance fournissant le signal d'action à la résistance chauffante. L'appareil dispose d'une action intégrale et d'une action proportionnelle.

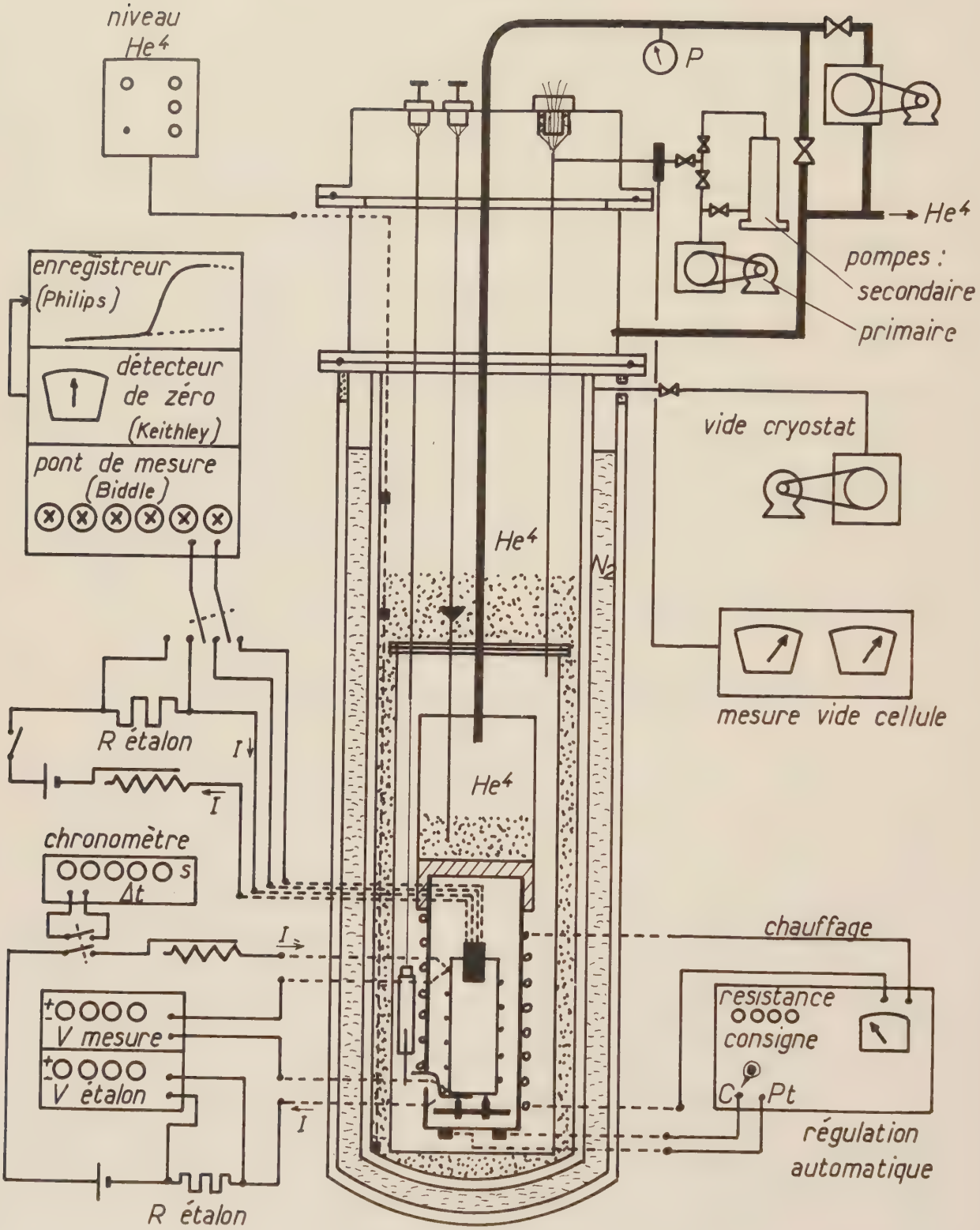


Figure II - 3 : Schéma synoptique du dispositif expérimental

La stabilité en température est assurée avec une précision voisine du millidegré K aux plus basses températures et de l'ordre du centième de degré K vers les plus hautes températures.

Un deuxième écran (p), isolé thermiquement par une bague en téflon (r), composé d'une feuille d'aluminium, atténue le gradient radial de température entre l'écran en cuivre (f) et le capot en laiton (a).

d) Interrupteur thermique

La cellule est pourvue d'un interrupteur thermique (t), actionné extérieurement et constitué par deux mâchoires en cuivre, faisant office de pince. Les mâchoires sont reliées thermiquement par des fils souples, en cuivre également, à l'écran thermique (f). Un fil de cuivre (q) de 1,2 mm de diamètre est collé au bas de l'échantillon : la fermeture des mâchoires établit un contact thermique entre l'échantillon (e) et l'écran (f) (figure II.2).

I.3 - Mode opératoire

L'échantillon, amené à la température de l'écran en cuivre, grâce à l'interrupteur thermique, est ensuite isolé thermiquement. La manipulation se divise alors en deux parties simultanées (voir figure II.3) :

- Mesure de ΔT

Le thermomètre étalonné par nos soins (voir paragraphe II) est alimenté, en série avec une résistance étalon, en courant continu. A l'aide du pont de mesure (Biddle), on peut mesurer par une méthode d'opposition, la tension aux bornes, soit du thermomètre, soit de la résistance étalon.

Un détecteur de zéro (Keithley) couplé à un enregistreur nous permet de suivre la tension aux bornes du thermomètre avant, pendant et après le pulse de chaleur, et, par conséquent, l'évolution de la température de l'échantillon.

- Mesure de ΔQ

La résistance chauffante, placée sur l'échantillon, et une résistance étalon sont de même alimentées en série par une batterie. Un fréquencemètre-chronomètre, relié à l'interrupteur de courant du circuit de chauffage, permet de déterminer le temps Dt de chauffage. Des mesures de tensions aux bornes de ces résistances par un voltmètre digital (Philips), on peut exprimer la quantité de chaleur fournie à l'échantillon dans l'intervalle de temps Dt :

$$\Delta Q = \frac{V(QE) \cdot V(QM)}{R(QE)} \cdot Dt$$

où V(QE) désigne la tension relevée aux bornes de la résistance étalon
V(QM) désigne la tension relevée aux bornes de la résistance de chauffage
R(QE) désigne la valeur de la résistance étalon

I.4 - Dépouillement des courbes expérimentales

Le problème essentiel consiste à déterminer avec précision le saut de température ΔT. Ce dernier est lié à l'évaluation des pertes de chaleur et à la conductivité thermique del'échantillon. Dans nos conditions expérimentales, les principales pertes de chaleur sont dues à la conduction thermique le long des fils électriques du thermomètre et de la résistance de chauffage.

Pour les bons conducteurs, KEESOM et KOK (4), s'appuyant sur la loi de refroidissement de NEWTON, ont proposé une méthode de dépouillement décrite par LEMERLE (5) et dont l'allure est représentée sur la figure II.4.b.

Pour les solides mauvais conducteurs thermiques,il apparaît un gradient thermique radial. En tenant compte de la diffusivité thermique de l'échantillon :

$$D = \frac{k}{d.C}$$

k conductivité thermique de l'échantillon

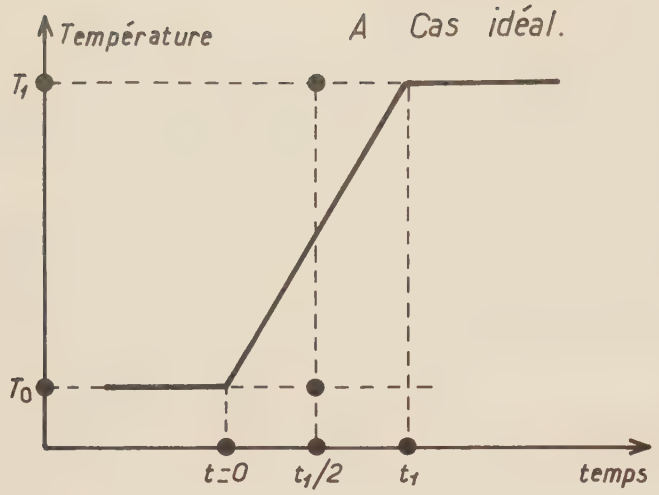
d densité de l'échantillon

C chaleur spécifique,

VASILIEFF (6) a étudié théoriquement le problème et a proposé une méthode de dépouillement de la courbe de variation thermique. BLONDET-GONTE (1) a rappelé cette méthode et a défini les grandeurs physiques importantes de ce type de perte de chaleur ; l'allure de la courbe de variation thermique est représentée figure II.4.c.

En outre, VASILIEFF a montré qu'à la limite (échantillon bon conducteur thermique), la seconde méthode donnait des résultats identiques à la première.

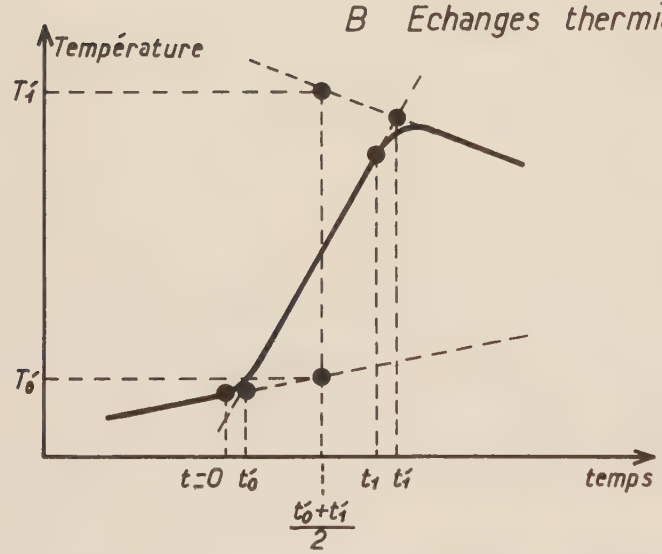
Au cours de nos expériences, nous avons été conduits à utiliser alternativement ces deux modes de dépouillement des enregistrements.



t_1 temps de chauffage.

T_0 température initiale.

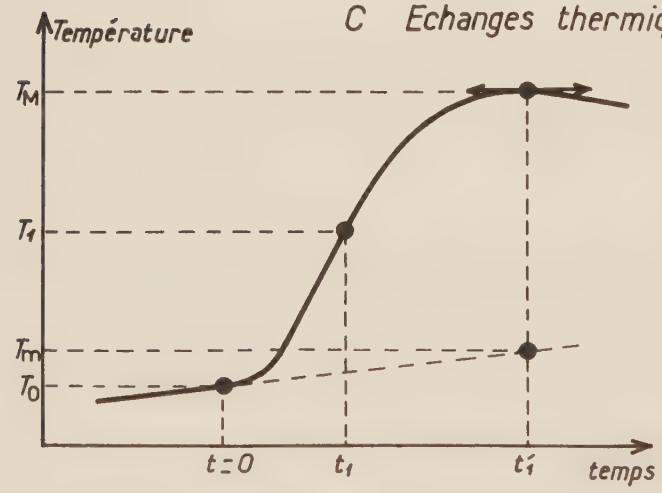
T_1 température finale.



t_1 temps de chauffage.

T_0' température initiale "idéale".

T_1' température finale "idéale".



t_1 temps de chauffage.

t_1' temps d'obtention du maximum.

T_0 température initiale.

T_1 température à l'arrêt du chauffage.

T_m température minimale à t_1'.

T_M température maximale.

Figure II-4

II - ETALONNAGE D'UN THERMOMETRE AU GERMANIUM

II.1 - Choix d'un thermomètre

Il est indispensable, pour effectuer une bonne mesure de chaleur spécifique, de disposer d'un thermomètre de faible capacité calorifique, possédant un court temps de réponse et de bons critères de sensibilité et de reproductibilité.

Dans le domaine des très basses températures, deux grands types de thermomètre sont fréquemment utilisés : les thermocouples et les thermomètres à résistance (platine, carbone, germanium). L'étude comparative de ces différents thermomètres a été effectuée par LEMERLE (5) et RUBIN (10) notamment.

Pour notre part, nous avons retenu les thermomètres à résistance de germanium qui possèdent dans la gamme 0,3 - 100 K une très bonne sensibilité. De plus, des reproductibilités de l'ordre du millidegré K à la température d'ébullition de l'hélium liquide ont été rapportées, même après un grand nombre d'expériences (7, 8).

Comme aucune loi physique ne rend compte de la variation thermique précise de la résistance, qui est de type exponentiel mais plus complexe, des essais de formules empiriques et de développement en séries (5)(8)(9) ont été tentées sur ordinateur afin de rendre compte de la décroissance de la résistance en fonction de la température.

II.2 - Méthode expérimentale

a) Principe

L'échelle absolue de température est l'échelle thermodynamique telle qu'elle découle du second principe de la thermodynamique (7).

Aux basses températures, cette échelle coïncide avec l'échelle définie par l'emploi du thermomètre à gaz au-dessus de 4,3 K et par celui du thermomètre de vapeur d'hélium 3 ou d'hélium 4, entre 0,3 et 4,3 K. Ces deux thermomètres constituent des étalons "primaires" de température.

Ils permettent d'effectuer un étalonnage "secondaire" en utilisant une grandeur physique fortement dépendante de la température, telle que la résistance d'un thermomètre au germanium, dans le domaine de température considéré.

A partir d'un thermomètre "secondaire" de ce type, utilisé comme référence, nous avons étalonné un thermomètre au germanium, en vue d'effectuer des mesures de chaleur spécifique.

b) Mode opératoire

. Les thermomètres ont été collés avec du vernis G.E. 7031 dans des cavités cylindriques aménagées au sommet d'un bloc de cuivre de faibles dimensions.

Le dispositif expérimental est identique à celui décrit précédemment. La seule différence réside en l'absence d'élément chauffant autour du bloc de cuivre, faisant office de bloc thermique.

La température était régulée, soit par le jeu de la pression de vapeur saturante au-dessus du bain d'hélium liquide ($T < 4,3$ K), soit par la régulation thermique ($T > 4,3$ K).

. Circuit électrique - Les deux thermomètres sont branchés en série avec une résistance étalon de 1000 Ω, et sont alimentés par une source de courant continu. Le courant de mesure, contrôlé et mesuré par la résistance étalon ($I = U_e/R_e$) était ajusté de façon à ne pas dissiper plus de 10 nanowatts à l'intérieur des thermomètres.

. Mesure des tensions : une fois le bloc de cuivre amené à la température de l'enceinte, et isolé thermiquement, une série de commutateurs permettent de relever les tensions aux bornes de la résistance étalon, du thermomètre de référence et du thermomètre à étalonner (voir fig. II-3).

II.3 - Résultats expérimentaux

Les cryostances ont été fournies par la Société C.G.E., sous les dénominations :

- CRY 438 pour le thermomètre de référence, avec sa table d'étalonnage.
- CRY 20 pour le thermomètre que nous nous sommes proposés d'étalonner.

Nous désignerons par T_{438} et R_{438} les températures et les résistances ayant trait au thermomètre n° 438 et T_{20} et R_{20}, celles relatives aux thermomètre n° 20.

Des mesures de tensions, nous pouvons dresser un tableau de valeurs (R_{438}, R_{20}). L'exploitation numérique des résultats se décompose alors en trois étapes :

- paramétrer la décroissance de la résistance du thermomètre 438 en fonction de la température, à l'aide de la table d'étalonnage,
- établir le tableau (T_{438}, R_{20}),
- à partir de ces valeurs, paramétrer la variation de la résistance du thermomètre 20 : $R_{20} = f(T)$.

II.4 - Paramétrage

Le graphe R = f(T) d'un thermomètre au germanium est en général assez incurvé ; mais celui de Log R en fonction de Log T présente des parties linéaires, comme le montre la figure II.5.

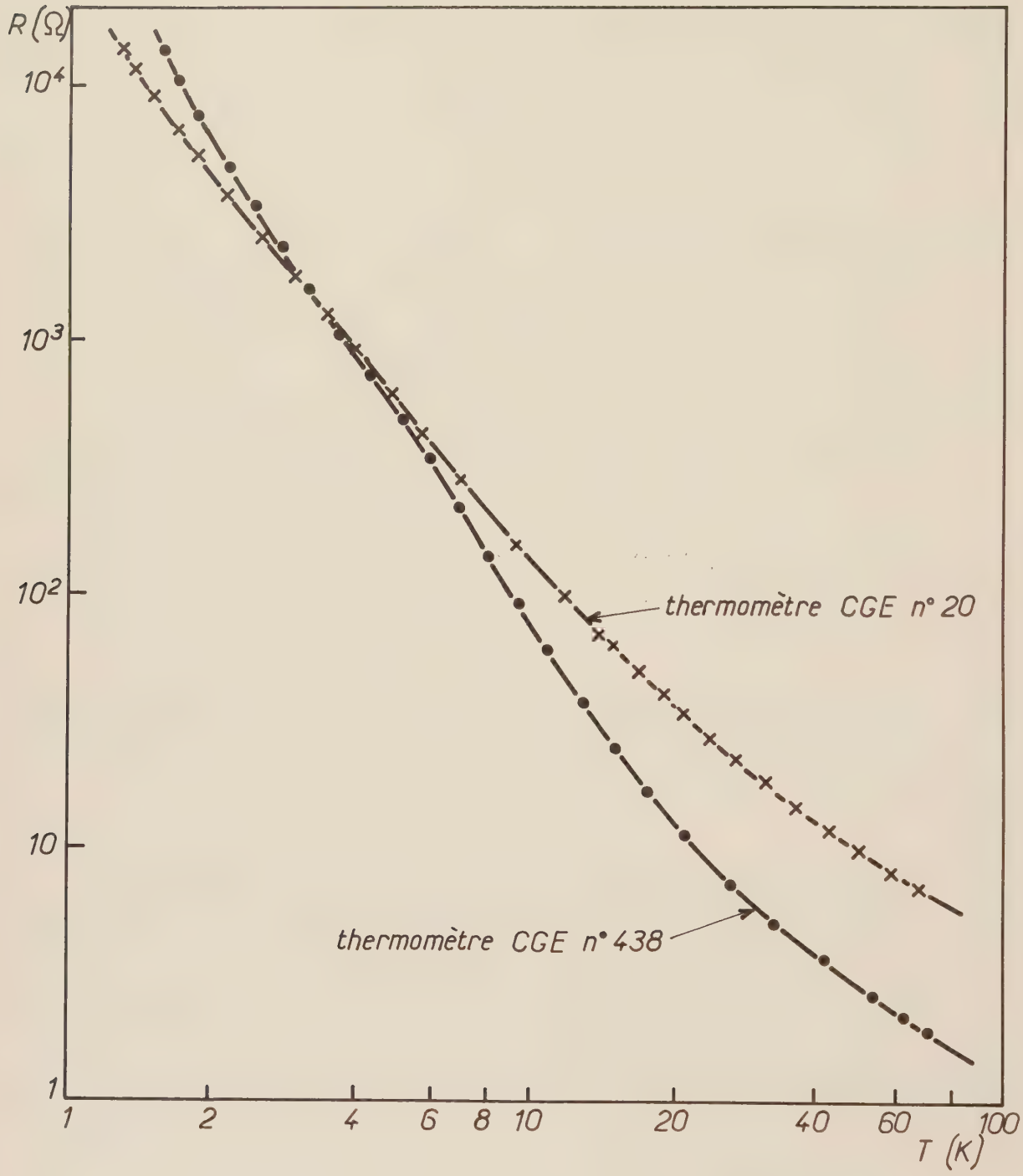


Figure II - 5 : Variation thermique de la résistance de thermomètre au germanium

Ainsi des fonctions polynomiales de Log T (ou 1/T) en fonction de Log R permettent d'obtenir une bonne précision.

Nous avons donc été amenés à utiliser deux fonctions :

$$a)\ \text{Log } T = \sum_{i=-2}^{n} A_i\ (\text{Log } R)^i$$

$$b)\quad 1/T = \sum_{i=-2}^{n} A_i\ (\text{Log } R)^i$$

Nous avons effectué les calculs en faisant varier le degré des polynômes de n = 2 à n = 12, par valeur paire.

Cependant, d'après WARD (11), diverses précautions doivent être prises en utilisant une forme polynomiale :

- la première consiste à ne pas utiliser des polynômes de degré trop élevé, des oscillations pouvant en résulter. Nous avons donc sectionné le domaine de température en plusieurs sous-domaines de façon qu'un polynôme de degré relativement bas fournisse une précision dans les limites de l'erreur expérimentale.

- comme le montre la figure II.6, un espacement aussi régulier que possible des points est nécessaire pour éviter que des points trop voisins n'entraînent une oscillation trop importante de la courbe représentative.

Dans le cas du thermomètre 438, cette condition était réalisée mais non dans le cas du thermomètre 20.

Cependant, le nombre des points expérimentaux relativement élevé pallie en partie cet inconvénieut.

Les calculs ont été effectués sur ordinateur IBM 360. Nous avons utilisé un programme de la bibliothèque IBM sous la dénomination subroutine DLLSQ.

Les résultats de l'erreur quadratique moyenne :

$$\sigma = \frac{\sum_{i=1}^{M} (\Delta T)^2}{M}$$

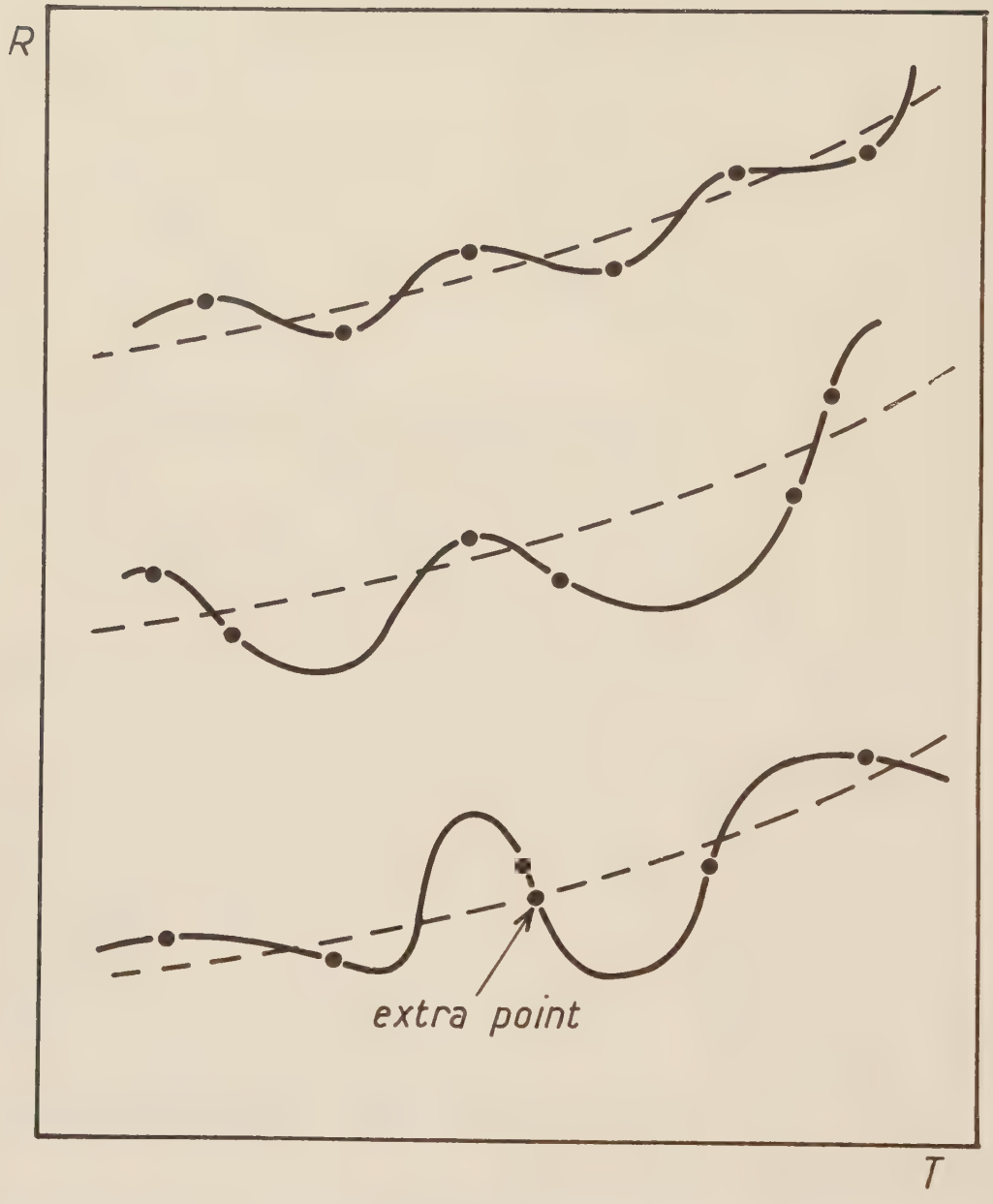


Figure II - 6 : Effet d'un espacement non uniforme des points de calibration sur la précision d'interpolation (d'après WARD (11)).

où M désigne le nombre de points expérimentaux et ΔT l'écart entre la température mesurée et celle recalculée à partir de l'équation considérée, sont reportés sur les tableaux II.1, II.2, II.3 et II.4.

Remarquons la décroissance de σ quand N augmente. Dans le cas du thermomètre n° 20, l'erreur quadratique moyenne σ évolue peu à partir de N = 6. Ce phénomène est moins marqué dans le cas du thermomètre n° 438 car le nombre de points expérimentaux est voisin du nombre de paramètres A_i pour les valeurs de N élevées.

Enfin, les deux équations proposées apparaissent équivalentes, l'une ou l'autre pouvant être utilisée indifféremment.

Remarque

En vue d'effectuer une comparaison, une méthode légèrement différente, dite de lissage, a été utilisée dans le calcul de la chaleur spécifique du cuivre (voir paragraphe suivant) : à partir du tableau (R, T), la courbe décrite par les sept points plus proches voisins de la résistance mesurée était paramétrée par la fonction :

$$\text{Log } T = \sum_{i=1}^{3} A_i \, (\text{Log } R)^i$$

La température était alors déterminée à l'aide de cette équation "locale". Une légère amélioration a été ainsi obtenue.

Conclusion

Nous disposons d'une formule mathématique capable d'associer à chaque valeur de la résistance du thermomètre, la valeur de la température correspondante. Notons que dans le cas le plus défavorable, l'erreur relative est inférieure à 0,5 %.

THERMOMETRE DE REFERENCE N° 438

$$\text{Fonction Log } T = \sum_{i=-2}^{N} A_i \, (\text{Log } R)^i$$

Domaine de température	N = 2	N = 4	N = 6	N = 8	N = 10	N = 12	M
1 K - 4,5 K	$0{,}30.10^{-4}$	$0{,}15.10^{-4}$	$0{,}97.10^{-5}$	$0{,}54.10^{-5}$	$0{,}49.10^{-5}$	$0{,}50.10^{-6}$	17
4,5 K - 10 K	$0{,}60.10^{-4}$	$0{,}15.10^{-4}$	$0{,}65.10^{-5}$	$0{,}52.10^{-5}$	$0{,}40.15^{-5}$	$0{,}33.10^{-5}$	18
10 K - 25 K	$0{,}52.10^{-2}$	$0{,}47.10^{-3}$	$0{,}14.10^{-3}$	$0{,}65.10^{-4}$	$0{,}45.10^{-4}$	$0{,}13.10^{-4}$	17
25 K - 50 K	$0{,}78.10^{-3}$	$0{,}62.10^{-3}$	$0{,}24.10^{-3}$	$0{,}55.10^{-4}$	$0{,}19.10^{-4}$	$0{,}70.10^{-15}$	15
50 K - 100K	$0{,}13.10^{-2}$	$0{,}10.10^{-3}$	$0{,}13.10^{-4}$	$0{,}35.10^{-21}$			11

- TABLEAU II.1 -

$$\text{Fonction } \frac{1}{T} = \sum_{i=-2}^{N} A_i \, (\text{Log } R)^i$$

Domaine de température	N = 2	N = 4	N = 6	N = 8	N = 10	N = 12	M
1 K - 4,5 K	$0{,}44.10^{-4}$	$0{,}15.10^{-4}$	$0{,}21.10^{-4}$	$0{,}55.10^{-5}$	$0{,}77.10^{-5}$	$0{,}55.10^{-6}$	17
2,5 K - 10 K	$0{,}86.10^{-2}$	$0{,}27.10^{-4}$	$0{,}10.10^{-4}$	$0{,}52.10^{-5}$	$0{,}50.10^{-5}$	$0{,}31.10^{-5}$	18
10 K - 25 K	$0{,}16.10^{-2}$	$0{,}45.10^{-3}$	$0{,}18.10^{-3}$	$0{,}61.10^{-4}$	$0{,}45.10^{-4}$	$0{,}12.10^{-4}$	17
25 K - 50 K	$0{,}66.10^{-3}$	$0{,}72.10^{-3}$	$0{,}30.10^{-3}$	$0{,}47.10^{-4}$	$0{,}19.10^{-4}$	$0{,}10.10^{-14}$	15
50 K - 100K	$0{,}12.10^{-2}$	$0{,}87.10^{-4}$	$0{,}10.10^{-4}$	$0{,}32.10^{-21}$			11

- TABLEAU II.2 -

$$\text{Valeurs de } \sigma = \frac{\sum^{M} (\Delta T)^2}{M}$$

THERMOMETRE N° 20

$$\text{Fonction Log } T = \sum_{i=-2}^{N} A_i \, (\text{Log } R)^i$$

Domaine de température	N = 2	N = 4	N = 6	N = 8	N = 10	N = 12	M
1 K - 4,5 K	$0,14.10^{-3}$	$0,38.10^{-5}$	$0,65.10^{-6}$	$0,48.10^{-6}$	$0,45.10^{-6}$	$0,40.10^{-6}$	40
4,5 k - 10 K	$0,15.10^{-4}$	$0,70.10^{-4}$	$0,61.10^{-4}$	$0,60.10^{-4}$	$0,51.10^{-4}$	$0,49.10^{-4}$	45
10 K - 30 K	$0,37.10^{-3}$	$0,18.10^{-3}$	$0,64.10^{-4}$	$0,44.10^{-4}$	$0,34.10^{-4}$	$0,33.10^{-4}$	35
30 K - 80 K	$0,34.10^{-1}$	$0,13.10^{-1}$	$0,11.10^{-1}$	$0,87.10^{-2}$	$0,31.10^{-2}$	$0,29.10^{-2}$	27

- TABLEAU II.3 -

$$\text{Fonction } \frac{1}{T} = \sum_{i=-2}^{N} A_i \, (\text{Log } R)^i$$

Domaine de température	N = 2	N = 4	N = 6	N = 8	N = 10	N = 12	M
1 K - 4,5 K	$0,28.10^{-3}$	$0,26.10^{-5}$	$0,64.10^{-6}$	$0,46.10^{-6}$	$0,62.10^{-6}$	$0,42.10^{-2}$	40
4,5 K - 10 K	$0,10.10^{-2}$	$0,63.10^{-4}$	$0,61.10^{-4}$	$0,62.10^{-4}$	$0,51.10^{-4}$	$0,51.10^{-4}$	45
10 K - 30 K	$0,50.10^{-2}$	$0,21.10^{-3}$	$0,61.10^{-4}$	$0,48.10^{-4}$	$0,35.10^{-4}$	$0,37.10^{-4}$	35
30 K - 80 K	$0,39.10^{-1}$	$0,18.10^{-1}$	$0,14.10^{-1}$	$0,99.10^{-2}$	$0,30.10^{-2}$	$0,31.10^{-2}$	27

- TABLEAU II.4 -

$$\text{Valeurs de } \sigma = \frac{\sum^{M} (\Delta T)^2}{M}$$

Il nous a semblé préférable tout de même de vérifier sur un échantillon de cuivre les résultats de l'étalonnage du thermomètre et le bon fonctionnement de notre cellule de mesure de la chaleur spécifique.

III - CHALEUR SPECIFIQUE DU CUIVRE PUR

III.1 - L'échantillon

Tourné dans un barreau de cuivre électrolytique (de pureté 99,999), il se présente sous la forme d'un cylindre de diamètre égal à 16 mm et de 50 mm de hauteur. Son poids est de 80 grammes environ. Une cavité cylindrique a été aménagée dans sa partie supérieure pour y recevoir le thermomètre. Un fil de constantan (R = 2000 kΩ), collé sur l'échantillon constitue l'élément chauffant.

III.2 - Techniques expérimentales

Nous avons utilisé le dispositif décrit dans la première partie de ce chapitre. Le cuivre étant un bon conducteur thermique, la réponse thermique de l'échantillon à un apport de calories ΔQ s'approche beaucoup de la courbe théorique (fig. II.4(a)) ; le dépouillement des courbes expérimentales peut être effectué par la méthode préconisée par KEESOM et KOK (4).

III.3 - Résultats expérimentaux

Nous avons effectué nos mesures entre 1,7 et 50 K. Des corrections ont été apportées afin de tenir compte de la contribution du vernis, du fil de cuivre servant au contact thermique et du thermomètre.

La chaleur spécifique du vernis G.E. 7031 a été mesurée par différents auteurs (12)(13), et, plus récemment, par HEESSELS (14) entre 2 et 80 K. La chaleur spécifique du cuivre a été reportée par de nombreux auteurs. OSBORNE et coll. (9) ont proposé une équation de référence à partir des nombreux résultats existants. Cette équation se présente sous la forme d'un polynôme de C_p en puissances impaires de la température T.

$$C_p = \sum_{i=1}^{6} A_i \, T^{(2i-1)}$$

$A_1 = 6{,}9434.10^{-1}$ $\quad$ $A_4 = 9{,}4786.10^{-8}$

$A_2 = 4{,}7548.10^{-2}$ $\quad$ $A_5 = -\,1{,}3639.10^{-10}$

$A_3 = 1{,}6314.15^{-6}$ $\quad$ $A_6 = 5{,}3898.10^{-14}$

Il faut noter que A_1 T représente la contribution des électrons de conduction à la chaleur spécifique du cuivre.

Deux séries d'expériences ont été réalisées : l'une avec le thermomètre n° 438 et l'autre avec le thermomètre n° 20, étalonné à partir du précédent. Sur la figure II.7, nous avons porté le pourcentage d'écart entre nos résultats et l'équation de référence, soit :

$$\frac{C \text{ exp} - C \text{ réf}}{C \text{ réf}} \cdot 100$$

On voit que les résultats obtenus avec le thermomètre n° 438 conduisent à prouver que l'étalonnage du thermomètre n° 20 à partir du thermomètre n° 438 ne constitue en rien une source d'erreur dans nos mesures de chaleur spécifique.

Par contre, les écarts de chaleur spécifique entre les résultats obtenus par différents laboratoires, peuvent provenir :

- d'une différence dans l'échelle de température (étalonnage primaire du thermomètre),
- de l'origine de l'échantillon de cuivre et de son "passé thermique" (16).

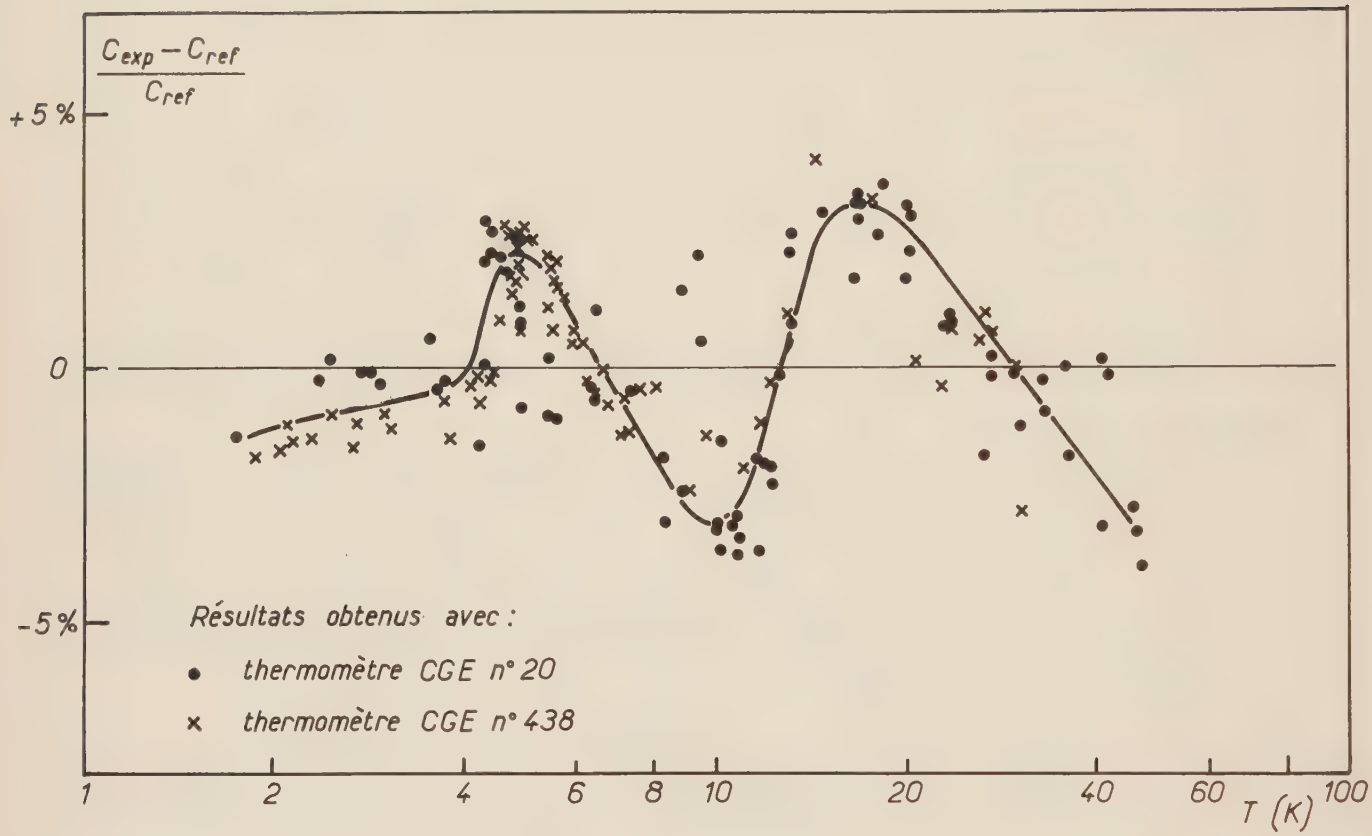


Figure II - 7 : Courbe d'erreur de la chaleur spécifique du cuivre.

IV - CONCLUSION

Après avoir réalisé une cellule de mesure de la chaleur spécifique, nous avons étalonné une résistance de germanium entre 1,5 et 50 K.

L'analyse des courbes d'erreur de la chaleur spécifique d'un même bloc de cuivre avec les deux thermomètres (n° 438 et n° 20) montre que l'on peut estimer l'erreur moyenne à ± 2 %.

En définitive, ce travail a eu pour but de réaliser des mesures de chaleur spécifique de composés d'origine biologique dans un domaine de température assez vaste ; c'est ce que nous allons étudier dans le prochain chapitre.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. BLONDET-GONTE - Thèse de Docteur Ingénieur (Bordeaux 1971).
(2) F. ALY - " " " (Bordeaux 1973).

(3) A.J. LEADBETTER et K.E. WYCHERLEY - J. Chem. Thermodynamics, vol. 2, p. 855-866 (1970).

(4) W.H. KEESOM et S.A. KOK - Leiden Communication, 219 C.

(5) M. LEMERLE - Thèse de 3ème cycle (Bordeaux 1970).

(6) H.D. VASILIEFF - J. of Applied Physics, vol. 23, n° 9, p. 979 (1952).

(7) H.F. STIMSON, D.R. LOVEJOY et J.R. CLEMENT - Experimental Thermodynamics, vol. 1, London Butterworths).

(8) R.R. CONTE - Eléments de cryogénie (Masson et Cie, 1970).

(9) D.W. OSBORNE, H.E. FLOTOW et F. SCHREINER - Rev. Sci. Instr., vol. 38, n° 2, p. 159 (1967).

(10)L.G. RUBIN - Cryogenics, vol. 10, p. 14 (1970).

(11) D.A. WARD - Cryogenics, vol. 12, p. 209 (1972).

(12) N.E. PHILLIPS - Phys. Rev., vol. 114, p. 676 (1959).

(13) J.L. CUDE et L. FINEGOLD - Cryogenics, vol. 11, p. 394 (1971).

(14) J.T. HEESSELS - Cryogenics, vol. 11, p. 483 (1971).

(15) J.C. HOLSTE, T.C. CETAS et C.A. SWENSON - Rev. Sci. Instr., vol. 43, p. 670 (1972).

(16) G. AHLERS - Rev. Sci. Instr., vol. 37, p. 477 (1966).

- Chapitre III -

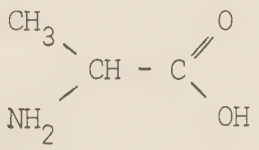
RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

Dans ce chapitre, après avoir présenté la préparation et le conditionnement de nos échantillons, nous exposerons les résultats obtenus et nous essaierons d'en dégager une signification physique.

I - PREPARATION ET CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS

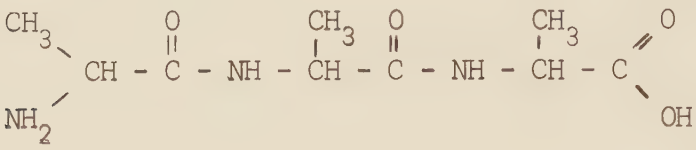
Nous avons effectué nos mesures sur quatre échantillons : la L-alanine, la tri-L-alanine, la poly-l-alanine sous forme α et la poly-l-alanine sous forme β. L'oligopeptide et le polypeptide ont été préparés par synthèse conventionnelle en phase homogène ; c'est une méthode longue mais qui donne des composés chimiquement et optiquement purs en quantité suffisante.

La L-alanine, de formule chimique



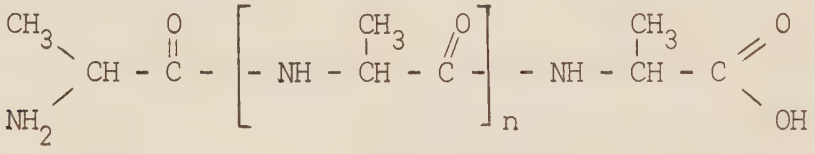
nous a été fournie par la société KOCH-LIGHT Laboratories Ltd avec un bon degré élevé de pureté (purissimum CHR).

La tri-L-alanine, de formule chimique



a été préparée au laboratoire à partir de la L-alanine, suivant la méthode de "condensation par le D.C.C.I." (N-N'-dicyclohexylcarbodiimide) (1). Le spectre infrarouge du produit obtenu après recristallisation dans l'eau était identique à celui obtenu par GRENIE (2) sur un échantillon commercial de tri-L-alanine.

La poly-L-alanine, de formule chimique



a été synthétisée suivant la méthode classique de IWAKURA (3). Notons cependant que la polymérisation, effectuée dans le benzène, a été initiée par de la triéthylamine, afin de n'utiliser qu'un milieu anhydre (4). La mesure de la viscosité du polymère a permis de contrôler sa masse moléculaire élevée ($M_p \simeq 35000$) (3, 5).

L'étude du spectre infrarouge, entre 4000 et 400 cm^{-1}, permet de différencier la forme α (liaisons hydrogènes à l'intérieur d'une même chaîne) de la forme β (liaisonshydrogènes entre chaînes voisines) (voir fig. I-7) ; en effet, l'influence de ces deux types de liaisons se traduit par des différences de fréquence des bandes amides. Ainsi, la bande amide III se manifeste en particulier vers 1308 cm^{-1} dans la forme α et 1220 cm^{-1} dans la forme β. Nous avons admis que le rapport des intensités de ces deux bandes permet de déterminer le pourcentage en forme α et en forme β des échantillons : 85 ± 10 % de notre échantillon

se trouvait sous la configuration α et 15 ± 10 % sous forme β en feuillets plissés ; remarquons qu'en effectuant ce dosage, nous supposons qu'il n'existe pas de phase amorphe, c'est-à-dire en pelote statistique, ce qui est une hypothèse raisonnable puisqu'il n'est pas possible en principe de l'obtenir stable à l'état solide.

La poly-L-alanine a été transformée en forme β en laissant l'échantillon pulvérulent de poly-L-alanine initial 24 heures sous reflux dans l'acide formique bouillant (6). Le spectre infrarouge a confirmé cette transformation quoique incomplète : 15 % ± 10 % avaient conservé la forme α, le reste (85 % ± 10 %) présentant la forme β.

Tous ces échantillons se présentaient sous forme de poudre : par l'emploi du dispositif dénommé "pastilleuse" et décrit par G. BLONDET-GONTE (7), nous les avons compactés sous forme cylindrique, à l'aide d'une faible pression d'environ 1/2 tonne/cm^2, afin qu'ils présentent des propriétés mécaniques et thermiques satisfaisantes

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons effectué nos mesures entre 1 K et 300 K pour tous les échantillons à l'aide des trois dispositifs expérimentaux que nous possédons au laboratoire (cf. introduction, chapitre II).

Le problème le plus délicat dans le dépouillement des courbes expérimentales est l'évaluation des échanges thermiques entre l'échantillon et son environnement ; cette évaluation est conditionnée par la conductivité thermique de l'échantillon, c'est-à-dire par la vitesse d'obtention de l'équilibre thermique à l'intérieur de l'échantillon.

Aux basses températures ($T < 4,2$ K), tous nos échantillons présentaient une bonne réponse thermique à un pulse de chaleur ΔQ et nous avons pu

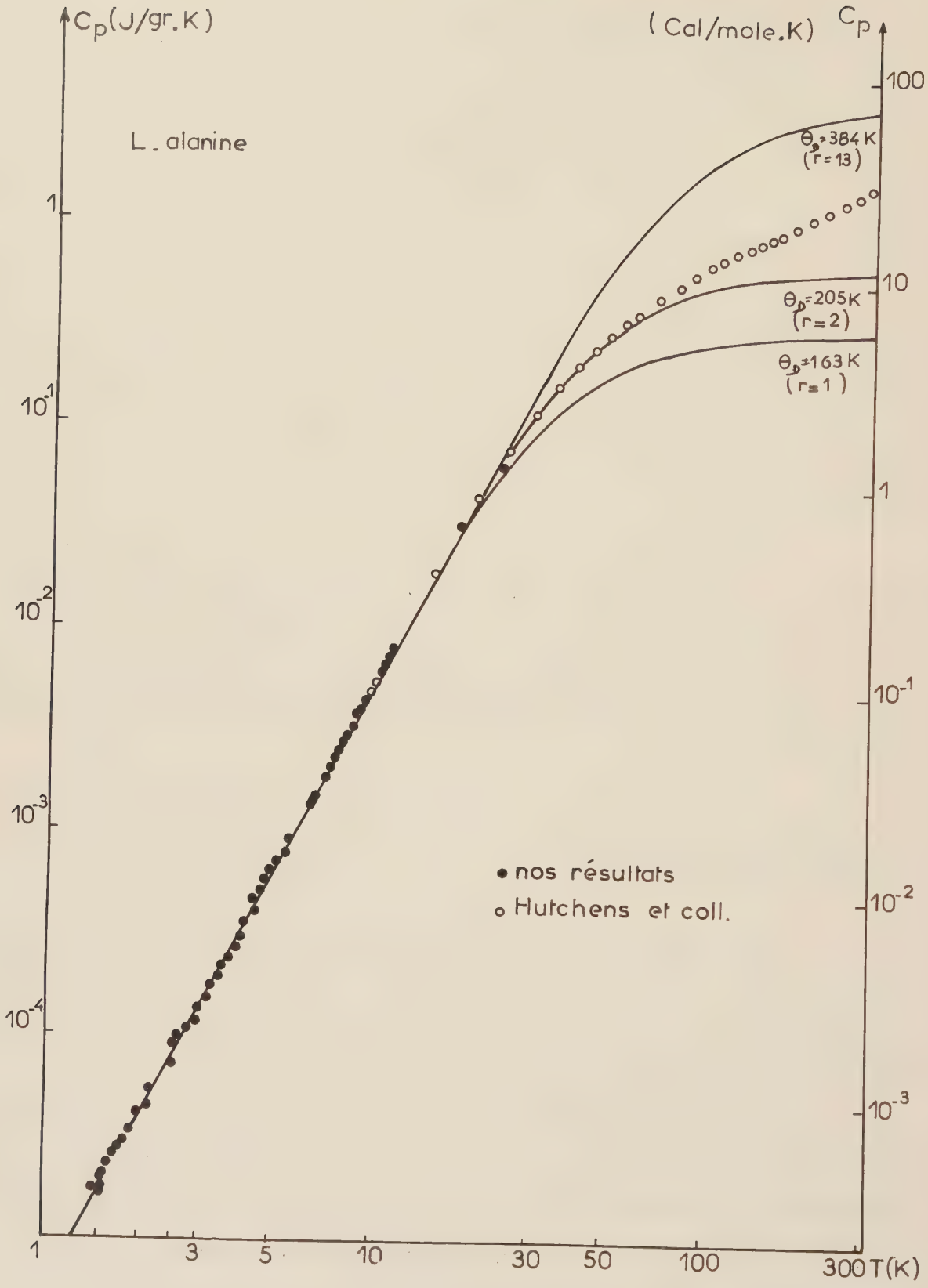


Figure III-1 : Variation thermique de la chaleur spécifique de la L-alanine (coordonnées logarithmiques).

— modèle de DEBYE pour différentes valeurs de r.

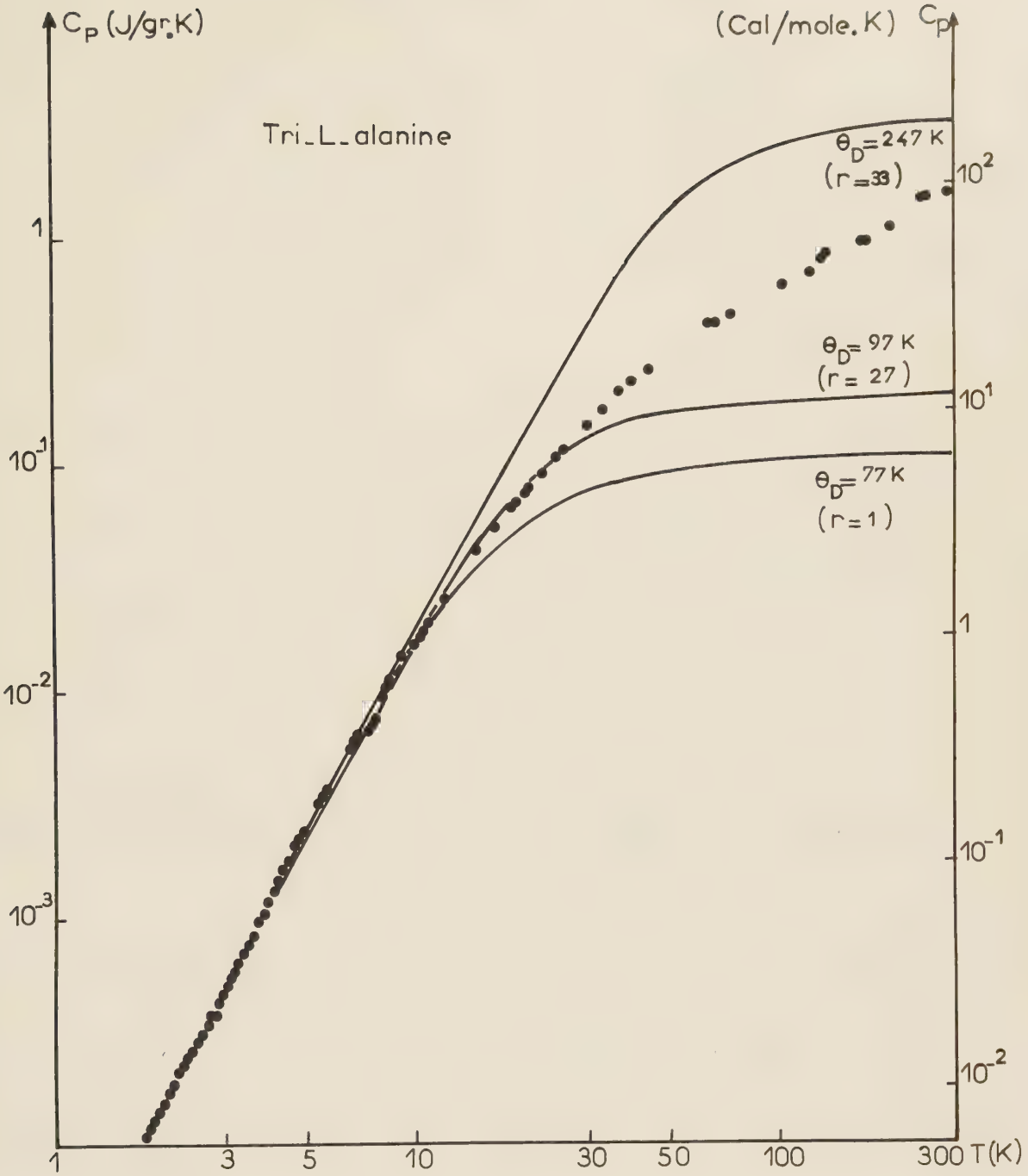


Figure III-2 : Variation thermique de la chaleur spécifique de la Tri-L-alanine (coordonnées logarithmiques).

— modèle de DEBYE pour différentes valeurs de r.

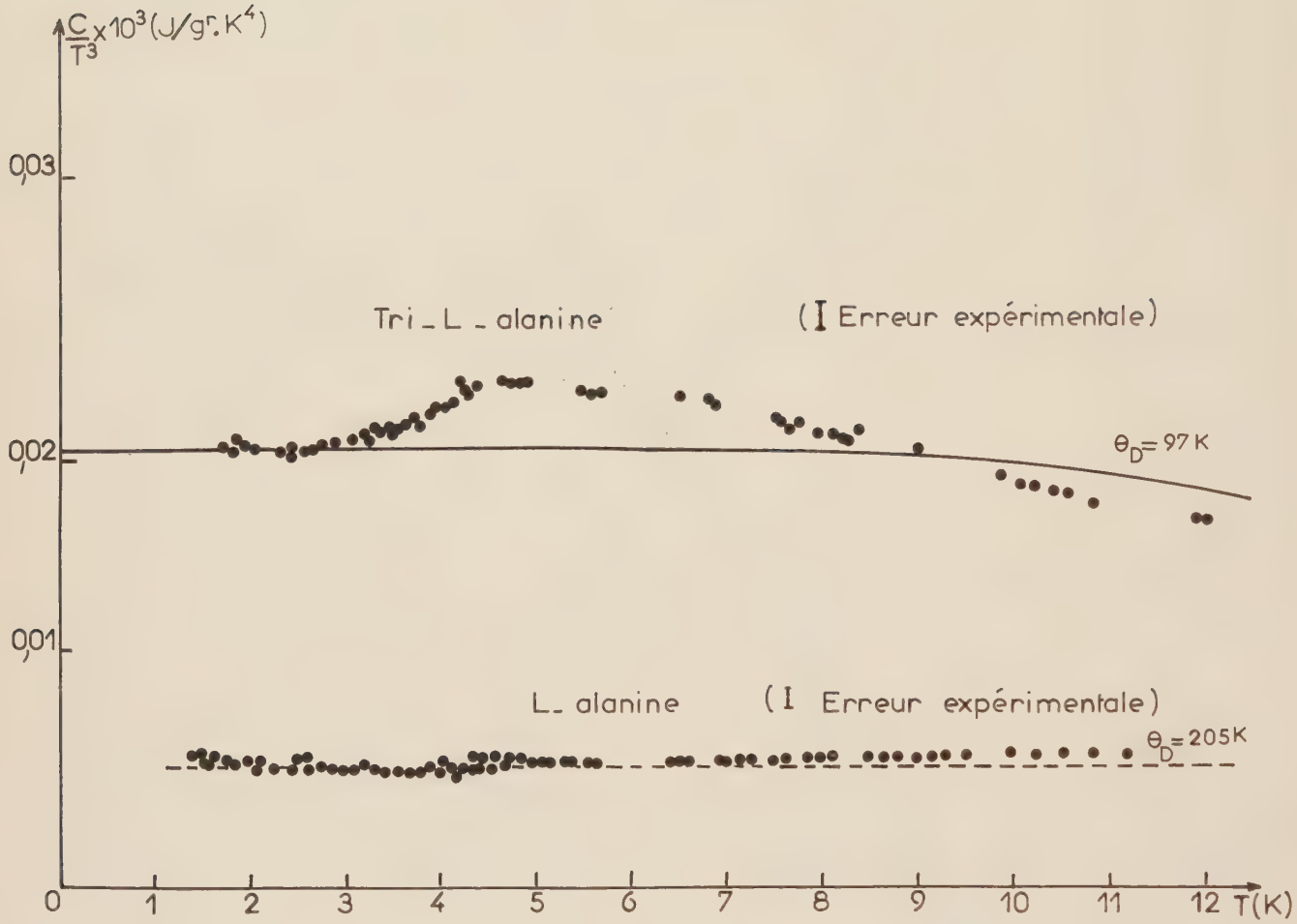


Figure III-3 : Vérification de la loi de DEBYE ($C_V \sim T^3$)

—.—} modèle de DEBYE (r = 2)

dépouiller les courbes expérimentales par la méthode de KEESOM et KOK (réf. (4) chapitre II).

Aux températures supérieures, l'allure des courbes autorisait un dépouillement selon la méthode de KEESOM pour la L-alanine et la tri-L-alanine, mais pour les échantillons de poly-L-alanine, qui présentaient une conductivité thermique faible, nous avons utilisé le mode de dépouillement préconisé par VASILIEFF (réf 16),chapitre II).

D'un point de vue pratique, les temps de chauffage variaient d'une dizaine de secondes à une dizaine de minutes, selon le cas ; le pulse de chaleur était chaque fois ajusté de telle façon que l'élévation de température ΔT soit de l'ordre de T/100. Nous avons préféré nous astreindre à effectuer de longs pulses de chaleur plutôt que d'utiliser un artifice technique analogue à celui de CUDE et FINEGOLD (8), permettant d'augmenter le coefficient de diffusion thermique de ces échantillons ; ces auteurs, en effet, mélangent le polymère avec du cuivre pur en poudre très fine avant de compacter l'ensemble.

Les résultats expérimentaux obtenus peuvent être classés en deux familles :

- la L-alanine et la tri-L-alanine qui sont des solides moléculaires.

L'allure générale de leur variation thermique est représentée, en coordonnées logarithmiques, sur les figures III-1 et III-2 et sur la figure III-3, en ce qui concerne la région des plus basses températures où l'approximation à la loi de DEBYE ($C_v \sim T^3$) doit être vérifiée.

Remarquons que dans le cas de la L-alanine, nous avons effectué nos mesures entre 1 K et 20 K seulement, la chaleur spécifique pour des températures supérieures à 10 K ayant déjà été déterminée (9). Notons de plus qu'un très bon accord entre 10 K et 20 K a été obtenu entre ces deux groupes de résultats : l'écart est de l'ordre de 2 % seulement.

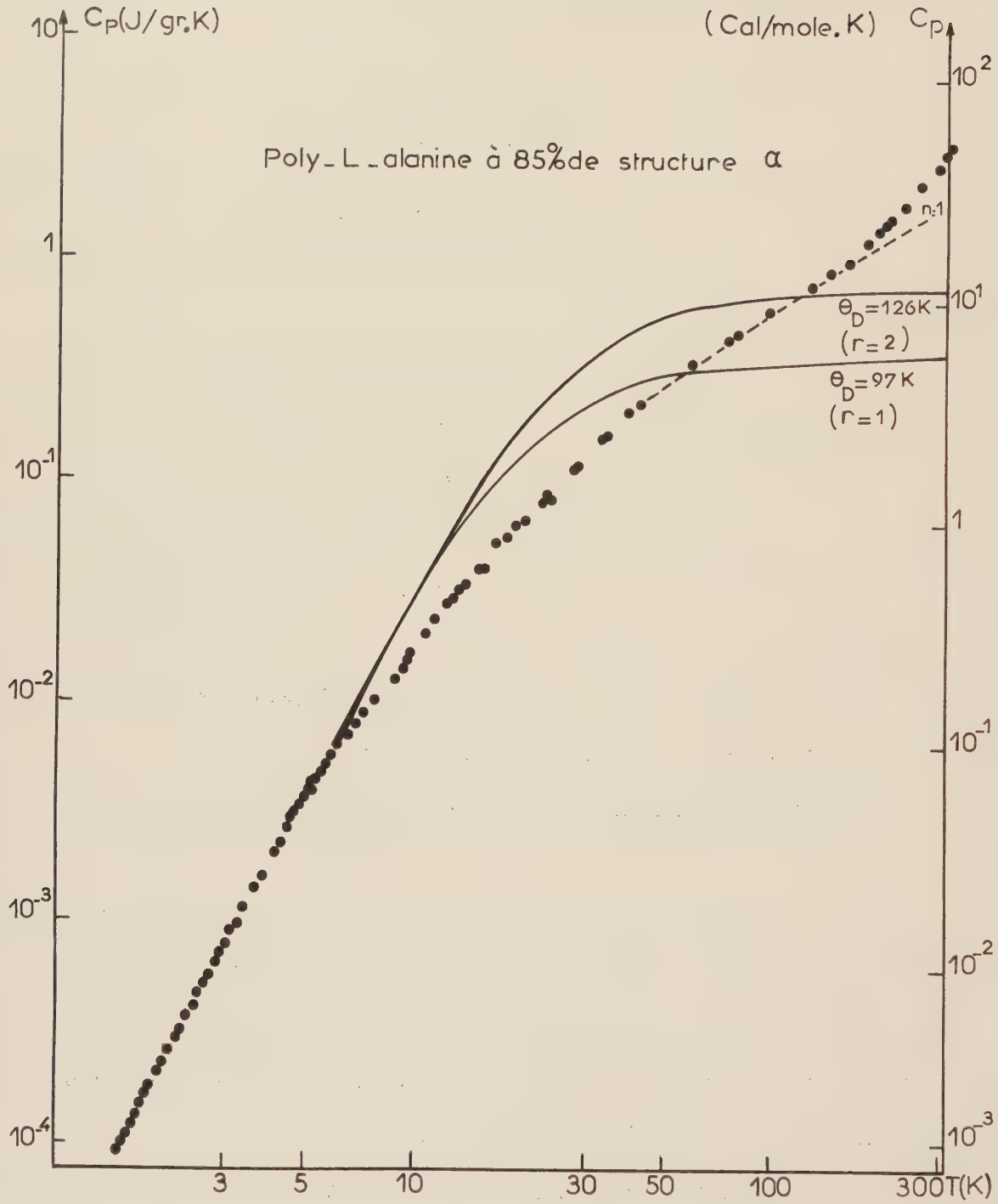


Figure III-4 : Variation thermique de la chaleur spécifique de l'échantillon de poly - L - alanine sous forme α (résultats expérimentaux).

—— modèle de DEBYE pour différentes valeurs de r.

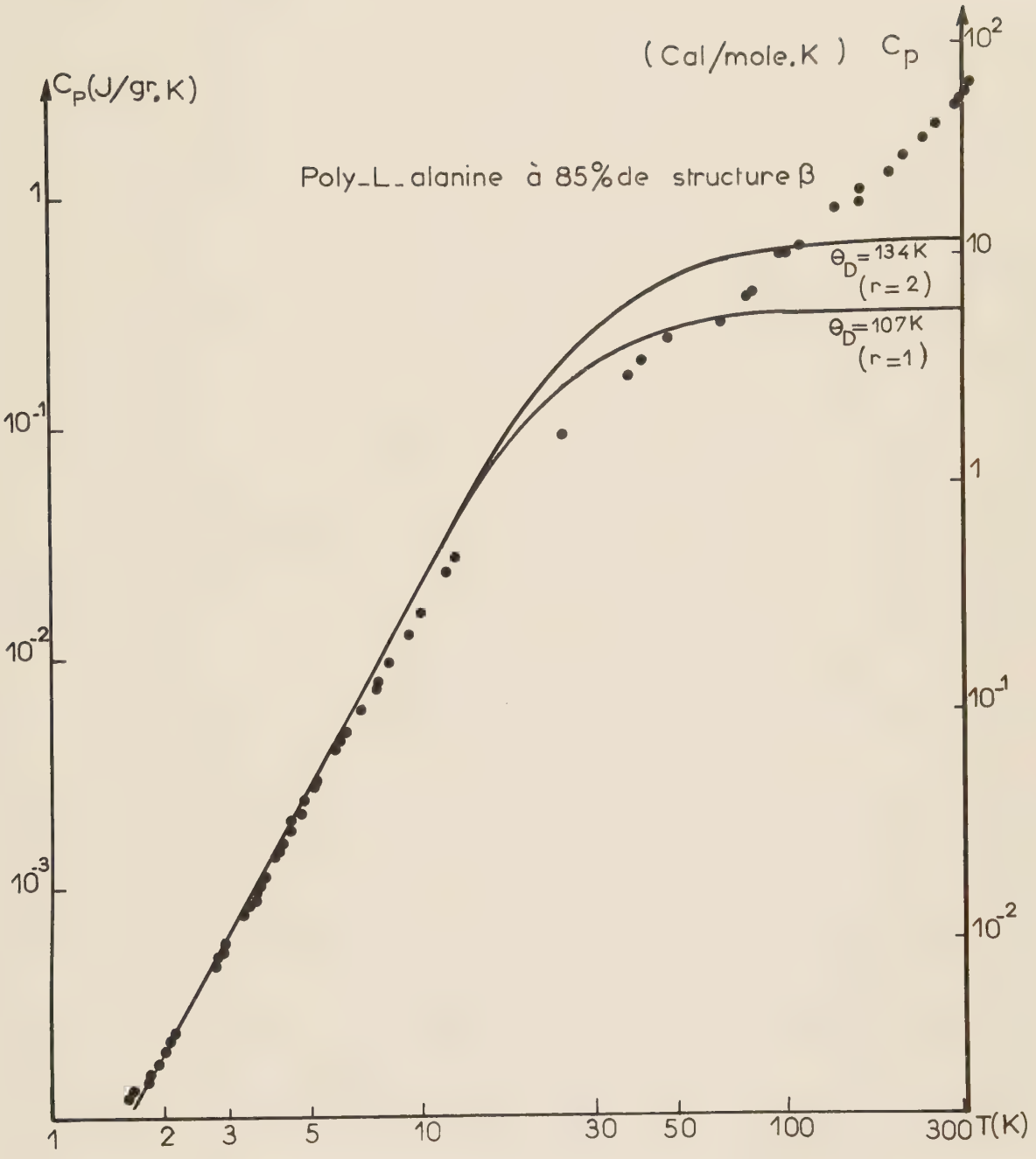


Figure III-5 : Variation thermique de la chaleur spécifique de l'échantillon de poly-L-alanine sous forme β (résultats expérimentaux).

— modèle de DEBYE pour différentes valeurs de r.

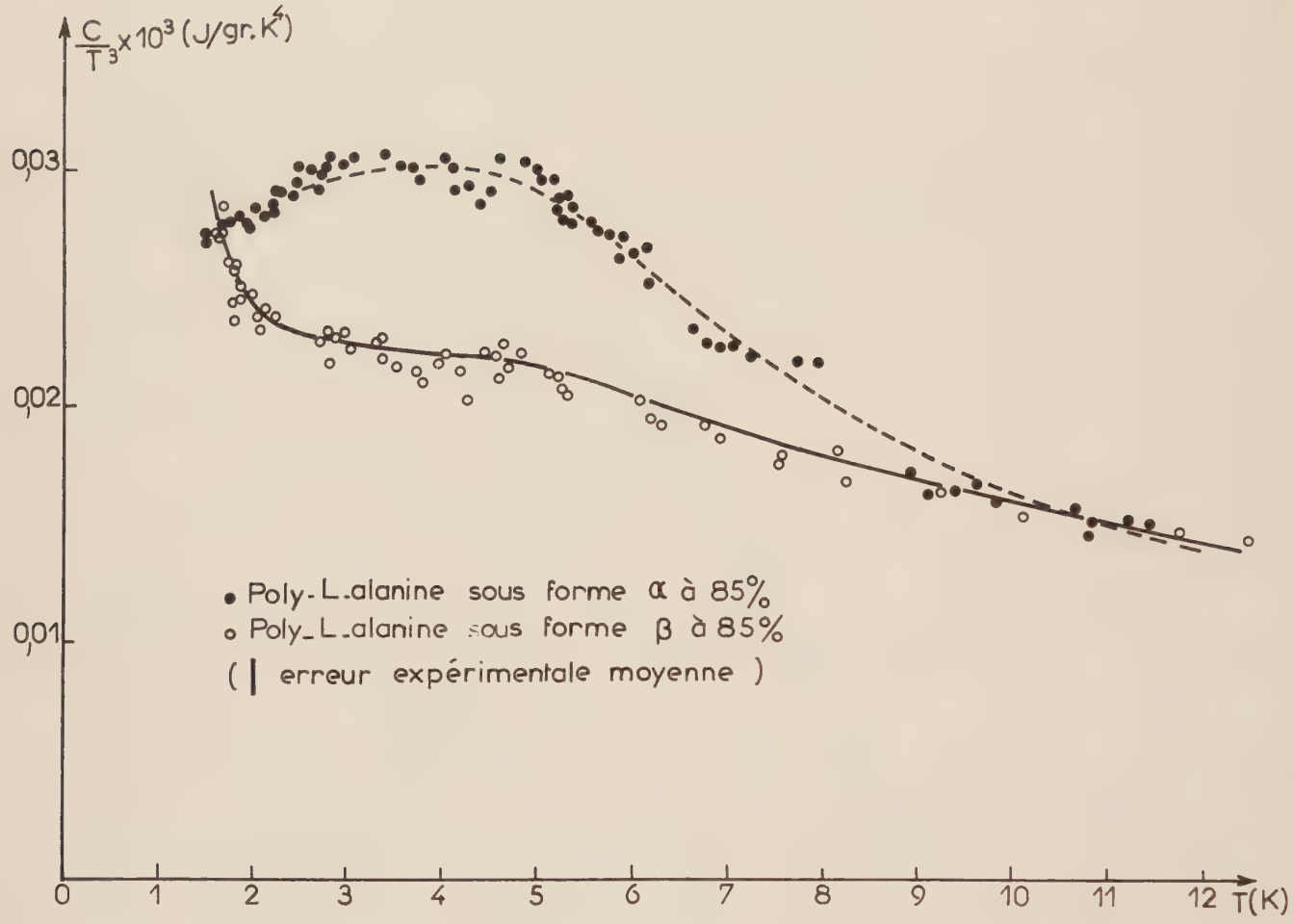


Figure III-6 : Graphe de $C/T^3 = f(T)$ (résultats expérimentaux).

- Le polypeptide sous forme α et β à 85 % environ.

Sur les figures III-4 et III-5, les variations thermiques globales entre 1 et 300 K sont représentées en coordonnées logarithmiques.

Il faut signaler le très faible coefficient de diffusion thermique de ces deux échantillons, et tout particulièrement de l'échantillon de poly-L-alanine sous forme β ; dans la région de température 20 - 100 K, il est extrêmement difficile d'obtenir des pulses de chaleur dans de bonnes conditions "adiabatiques", ce qui explique le petit nombre de points expérimentaux dans cette gamme de températures.

Sur la figure III-6, la courbe $C/T^3 = f(T)$ rend compte du comportement de la chaleur spécifique aux basses températures*. La loi de DEBYE ne semble pas complètement vérifiée aux plus basses températures pour ces deux échantillons ; sans entrer dans les détails, remarquons cependant que les formes des courbes sont semblables à celles obtenues par FINEGOLD et CUDE (10).

III - PARAMETRAGE DES VARIATIONS THERMIQUES DE CHALEUR SPECIFIQUE A PARTIR DES MODELES MACROSCOPIQUES.

Dans le cadre de tels modèles, nous nous sommes essentiellement intéressés aux résultats obtenus aux plus basses températures, c'est-à-dire lorsque la chaleur spécifique "acoustique" est seule ou prépondérante.

a) Solides moléculaires

Contrairement au cas des solides monoatomiques, le modèle de DEBYE ne permet pas de rendre compte de la variation thermique de la chaleur spécifique

---

* Lorsque la chaleur spécifique est exprimée en calorie par mole et degré K, nous avons considéré un motif peptidique comme mole du composé, c'est-à-dire M = 71,09 gr.

aux basses températures des solides organiques moléculaires. Leur interprétation pose desproblèmes importants qui sont en général mal résolus, à moins de connaître exactement toutes les courbes de dispersion des phonons optiques et acoustiques (11).

Dans notre cas, nous pouvons situer les difficultés existantes en rappelant que la L-alanine cristallise dans la forme orthorhombique et que la cellule unité contient quatre molécules (12); il y a donc 52 vibrateurs à considérer et trois fois plus de courbes de dispersion. En ce qui concerne la tri-L-alanine, à notre connaissance, la structure cristallographique n'est pas connue et une telle évaluation ne peut pas être entreprise. Si l'étude spectroscopique du composé a été complètement effectuée, on peut connaître certaines caractéristiques vibrationnelles inter et intramoléculaires de la branche optique et mener à bien un calcul statistique des propriétés thermodynamiques. Dans ce cas, diverses méthodes peuvent être employées, la plus connue étant celle de CRUICKSHANK (13) ; l'hypothèse essentielle de cette méthode est d'assimiler chaque vibration optique à un vibrateur d'EINSTEIN.

Afin de paramétrer nos résultats, nous avons employé une méthode macroscopique plus empirique due à KITAIGORODSKII (14) et également proposée par LORD, AHLBERG et ANDREWS (15).

En effet, si nous utilisons le modèle de DEBYE classique pour un solide tridimensionnel (voir équation |22|, chapitre I), on peut déterminer la température de DEBYE θ_D en utilisant la relation suivante valable à basse température seulement (16) :

$$C_v = \frac{12}{5} r R \pi^4 (T/\theta_D)^3$$

où R = constante des gaz parfaits

r = nombre de vibrateurs.

Deux cas simples peuvent être envisagés :

- soit assimiler chaque molécule à une entité vibrationnelle, prendre donc r = 1 et considérer le solide moléculaire comme un solide atomique obéissant à la loi empirique de DULONG et PETIT.

- soit dénombrer le nombre exact de vibrateurs dans chaque molécule (r = 13 pour la L-alanine et 33 pour la tri-L-alanine), calculer la température de DEBYE et la fonction de DEBYE correspondante.

Dans les deux cas, le paramétrage effectué n'est pas satisfaisant (figures III-1 et III-2) ; ce problème se posant pour tous les solides organiques, KITAIGORODSKII a été amené à proposer une loi de type DULONG et PETIT valable pour les solides moléculaires : cette loi indique que la valeur limite, à haute température, de la chaleur spécifique doit être égale à 12 cal/mole.K.

Cet auteur considère pour cela que l'énergie libre du cristal moléculaire peut être décomposée en deux termes : l'un rendant compte des énergies du réseau constitué par les molécules et l'autre des énergies de vibrations intramoléculaires. Il suppose en outre que chaque molécule, considérée dans son ensemble, possède six degrés de liberté ; on peut en effet, en première approximation, si on compare les énergies d'interaction entre molécules aux énergies de liaisons à l'intérieur de celles-ci, supposer qu'elles constituent un gaz idéal. Or, dans un gaz, chaque molécule possède en tout six degrés de liberté de translation et de rotation.

On est donc amené à considérer, en supposant en outre que c'est la même fonction de DEBYE pour ces deux types de mouvement, que la chaleur spécifique globale s'écrit :

$$C_v = C_{réseau} + C_{molécules}$$

$$C_v = 6\,R\,D(\theta_D/T) + \frac{\partial^2}{\partial T^2}\left\{ RT^2 \sum_{i=1}^{3r-6} \mathrm{Ln}\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{kT}\right)\right]\right\}$$

où le deuxième terme représente la contribution des vibrations optiques intramoléculaires (r = nombre d'atomes dans une molécule).

KITAIGORODSKII a vérifié ce modèle sur divers solides moléculaires pour lesquels existaient des données thermodynamiques et spectroscopiques. Il a montré, en prenant des oscillateurs d'EINSTEIN pour les vibrations optiques intramoléculaires, que la chaleur spécifique du réseau est correctement paramétrée par une fonction de DEBYE en prenant six degrés de liberté par molécule et en supposant la température de DEBYE indépendante de la température.

Nous avons donc admis la validité de ce modèle pour rendre compte de nos résultats expérimentaux. Le paramétrage effectué fournit effectivement un résultat plus satisfaisant que ceux déjà essayés (voir figures III-1 et III-2 ; ce paramétrage revient à poser r = 2 dans la formule de DEBYE).

Pour la L-alanine, l'accord entre la fonction de DEBYE et les résultats expérimentaux est bon jusqu'à 50 K, c'est-à-dire $\theta_D/T = 4$. Au-dessus de cette température, la chaleur spécifique expérimentale est supérieure à la chaleur spécifique calculée, car à partir de cette température, les vibrations optiques sont thermiquement excitées et par conséquent la chaleur spécifique moléculaire n'est plus négligeable ; au voisinage de la température ordinaire, en outre, les termes anharmoniques entraînant une différence $(C_p - C_v)$ sont appréciables et doivent être responsables de la croissance constatée.

Pour la tri-L-alanine, le résultat observé est similaire : le paramétrage effectué est également valable tant que $\theta_D/T < 4$. Nous pouvons cependant remarquer qu'entre 10 et 30 K, les points expérimentaux sont légèrement en-dessous de la courbe calculée. Cet écart pourrait être corrigé en considérant la dépendance thermique de la température de DEBYE ; cependant un tel raffinement n'apporterait aucun élément nouveau dans le cadre de cette étude.

Ce modèle permet essentiellement de comparer les solides moléculaires entre eux et de les distinguer d'autres types de solides comme nous allons le voir.

b) Les polymères

- Analyse générale

L'interprétation correcte de la variation thermique de la chaleur spécifique de la poly-L-alanine sous la forme d'hélice ou de feuillets plissés ne peut être effectuée que grâce à certaines hypothèses. La première est de considérer nos échantillons à l'état purement cristallin et constitués de deux formes connues, α et β, contrôlées par analyse spectroscopique.

Avant d'effectuer un tel calcul, il est bon de vérifier d'abord que le paramétrage utilisé habituellement pour les solides moléculaires ne peut pas rendre compte des faits expérimentaux. Si nous essayons, en effet, d'appliquer le modèle de DEBYE (nombre de vibrateurs indépendants r = 1) ou même la loi de KITAIGORODSKII (nombre équivalent de vibrateurs indépendants r = 2), on constate que les courbes théoriques ajustées aux plus basses températures, dans la région où l'on peut définir la température de DEBYE, présentent une allure assez différente des courbes expérimentales (figures III-4 et III-5).

Ainsi, même dans le cas où l'on ne considère que 3 N vibrateurs indépendants, ce qui revient à ne tenir compte que des trois branches acoustiques dans l'approximation de DEBYE, la chaleur spécifique calculée est largement supérieure à celle déterminée expérimentalement dans un domaine de température important.

Ce premier résultat montre qu'un tel modèle simple ne peut être utilisé ; il faut donc envisager un modèle mieux adapté à ces solides qui, d'un point de vue vibrationnel, sont très anisotropes : c'est le modèle de TARASOV que nous avons développé dans la première partie de ce travail.

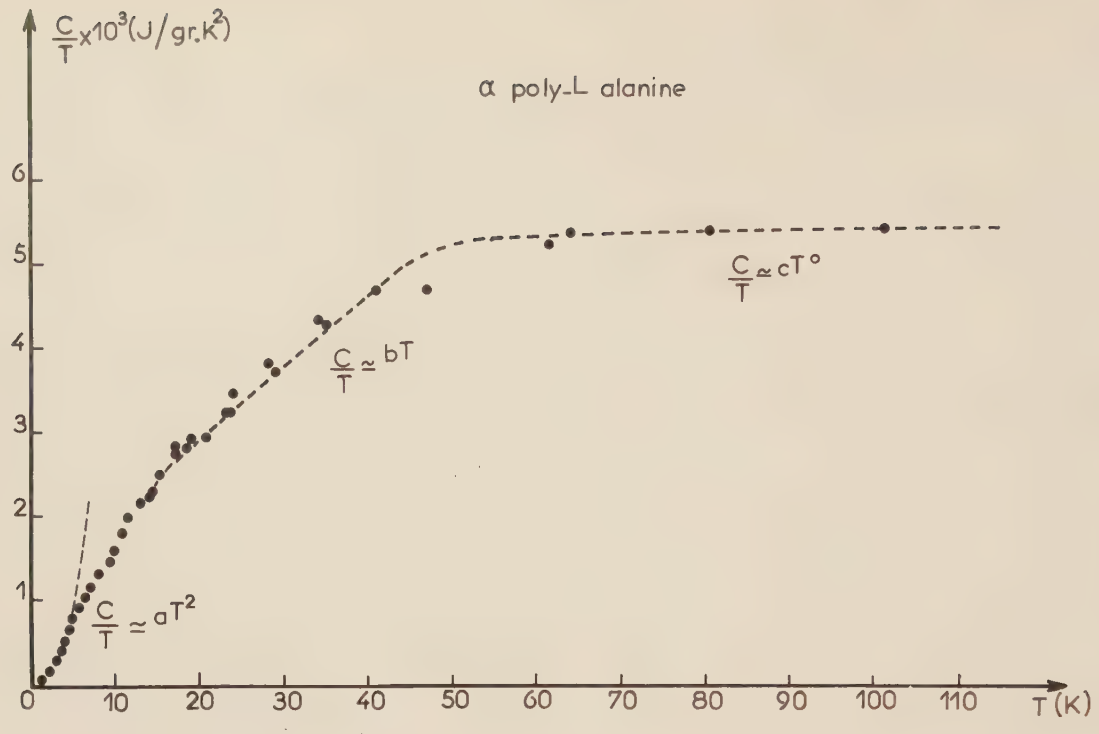


Figure III-7 : Graphe de C/T = f(T) après correction (cas de la poly-L-alanine sous forme α).

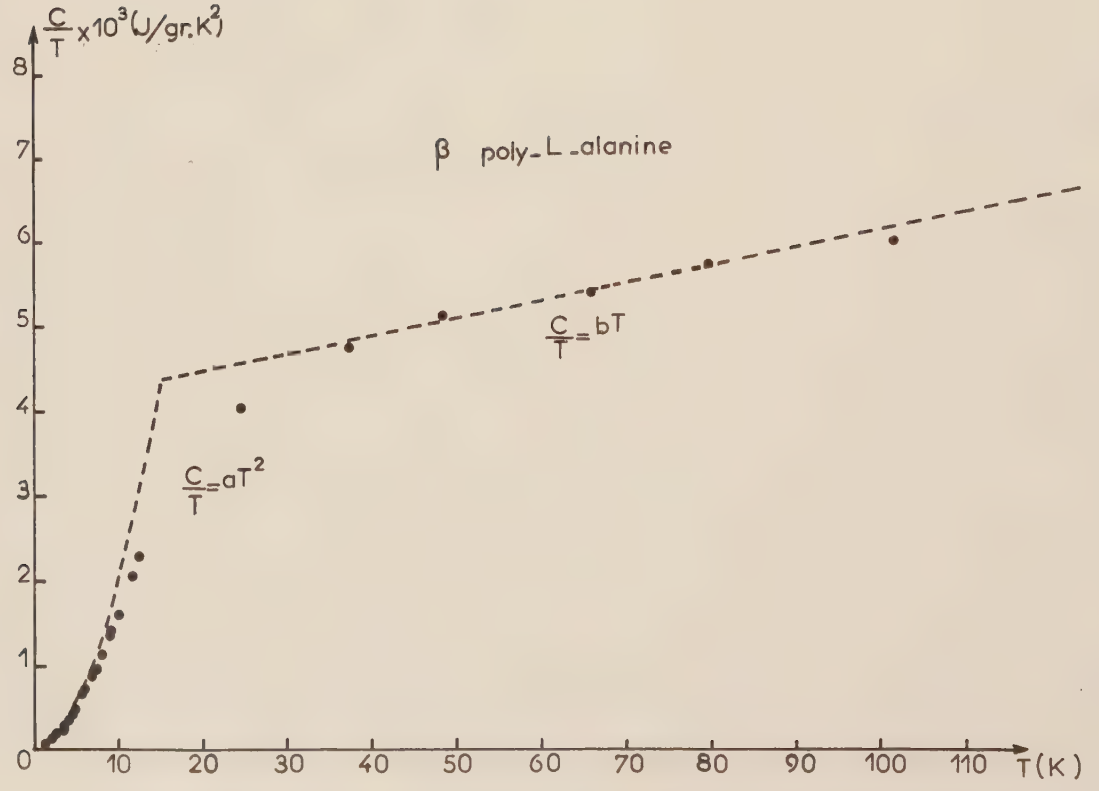


Figure III-8 : Graphe de C/T = f(T) après correction (cas de la poly-L-alanine sous forme β)

- Etude du polymère sous formes α et β.

Nous avons donc utilisé une loi d'additivité pour déterminer la chaleur spécifique de chaque structure, ce qui suppose implicitement qu'il n'existe pas de phase désordonnée en pelote statistique dans le polymère étudié. En utilisant les résultats obtenus par spectroscopie I.R., nous avons donc déterminé, en corrigeant point par point les données expérimentales, la chaleur spécifique de la poly-L-alanine sous forme α et sous forme β : nous nous intéresserons maintenant à ces seuls résultats.

Sur les figures III-7 et III-8, nous avons porté les courbes C/T = f(T) pour T < 100 K. Un tel diagramme est intéressant, car il permet d'analyser l'allure des variations thermiques de chaleur spécifique et d'orienter le paramétrage à effectuer.

D'après la loi de DEBYE généralisée (voir chapitre I, paragraphe I-3-2), on peut remarquer que :

- d'une part, la fonction de distribution $g(\omega) \sim \omega^{n-1}$ (voir les figures I-3 à I-5).
- d'autre part, le rapport $C/T \sim T^{n-1}$.

avec n = 3, 2 ou 1 pour un solide tri, bi ou monodimensionnel.

L'examen de la courbe C/T = f(T) permet donc, dans le cadre d'un tel modèle, de laisser présumer la dimensionnalité prédominante, du point de vue vibrationnel.

. α poly-L-alanine (figure III-7). La courbe obtenue semble pouvoir être décomposée en trois régions :

T < 5 K avec n = 3

15 < T < 40 K avec n = 2

T > 55 K avec n = 1

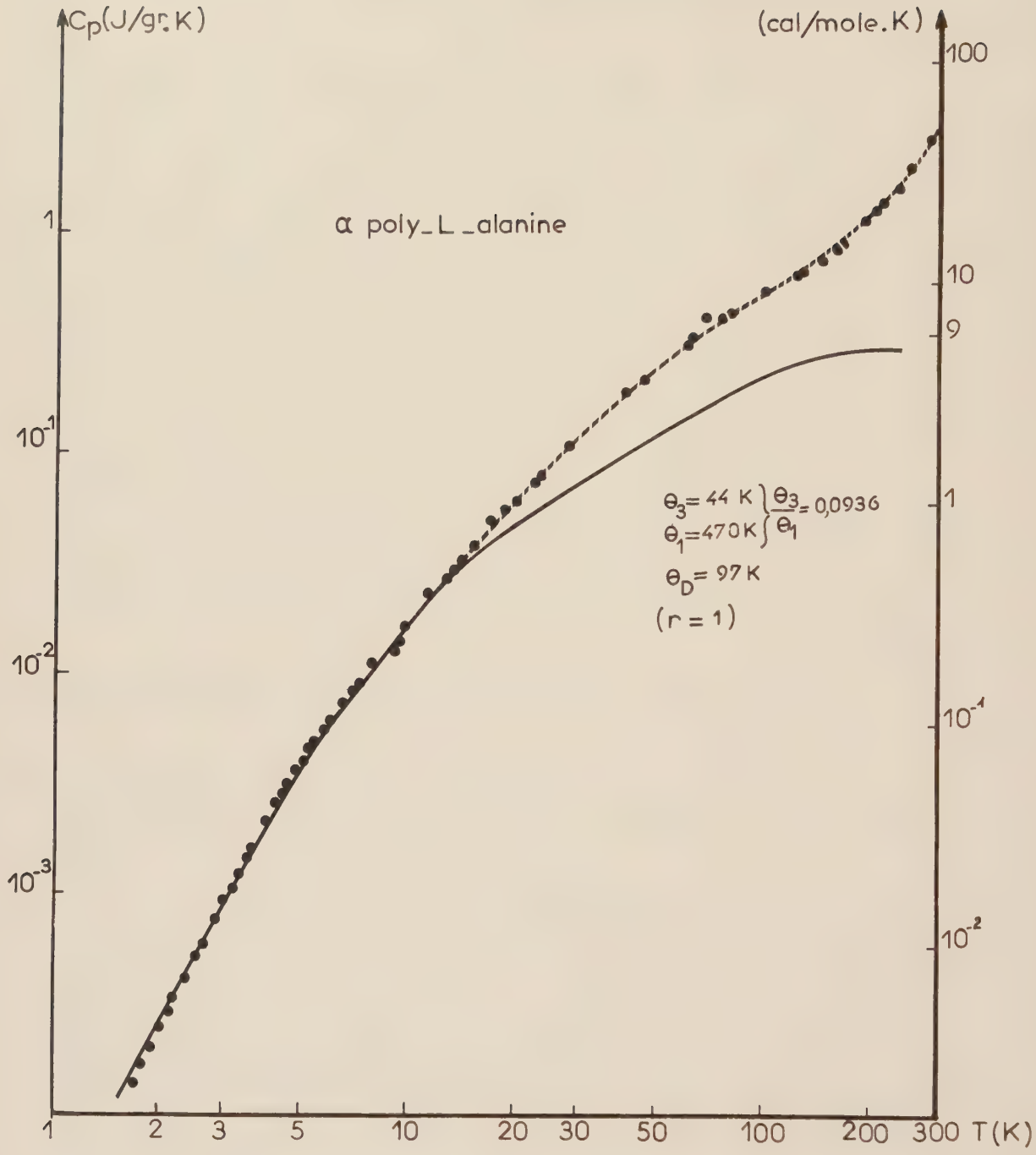


Figure III-9 : Variation thermique de la chaleur spécifique de la poly-L-alanine sous forme α après correction.

—— modèle de TARASOV : $C_{1(3)}$

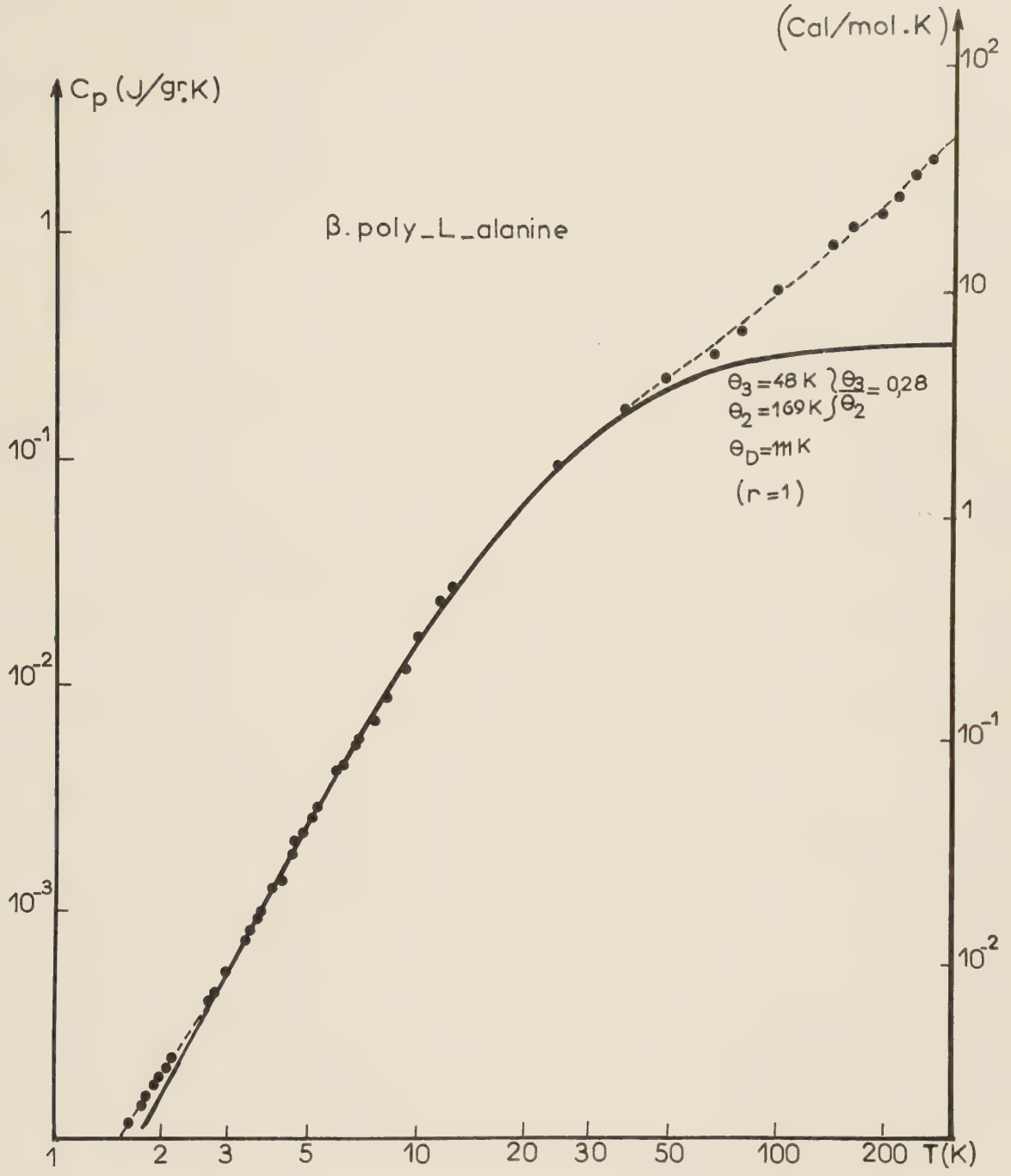


Figure III-10 : Variation thermique de la chaleur spécifique de la poly-L-alanine sous forme β après correction (coordonnées logarithmiques).

—— modèle de TARASOV : $C_{2(3)}$

Cependant, la courbe de variation thermique dans la région des plus basses températures présente un comportement assez particulier sur lequel nous reviendrons ultérieurement (voir figure III-9).

. β poly-L-alanine (figure III-8). La courbe obtenue a un aspect plus simple : deux zones de température peuvent être définies :

$T < 12$ K avec $n = 3$

$35 < T < 100$ K avec $n = 2$

A partir de ces considérations, nous allons essayer de paramétrer les variations thermiques de la chaleur spécifique de ces deux formes structurales du polymère en utilisant le modèle de TARASOV.

- MODELE DE TARASOV

Nous avons tout d'abord paramétrer la β poly-L-alanine qui présente un comportement assez simple.

D'après cette analyse, le modèle de TARASOV, valable pour un solide bidimensionnel est applicable ; l'équation |35| du premier chapitre exprimant $C_{2(3)}$ doit rendre compte de ces résultats.

Nous avons donc cherché à paramétrer l'ensemble de la variation thermique pour différentes valeurs du rapport θ_3/θ_2 en supposant toujours un seul type de vibrateur ($r = 1$)* ; le meilleur paramétrage a été obtenu en choisissant $\theta_D = 111$ K et $\theta_3/\theta_2 = 0{,}28$ (figure III-10). Il est satisfaisant entre 3 et 40 K. Pour la zone des basses températures, nous avons utilisé la représentation $C/T^3 = f(T)$ qui permet de confirmer le bon accord entre le calcul et l'expérience, excepté aux plus basses températures où une anomalie, dont seulement une partie

* Les paramétrages effectués en considérant le nombre de vibrateurs comme variable indépendante, nous a également conduit à trouver une valeur de r très voisine de 1, ce qui tend à confirmer la validité du modèle choisi.

a été mise en évidence, semble exister vers 1 K. Cette croissance anormale de la chaleur spécifique a déjà été détectée par FINEGOLD et CUDE (10) qui l'ont interprétée en superposant au modèle de TARASOV un vibrateur d'EINSTEIN de température caractéristique θ_E = 2,5 K.

Il est plus difficile de mener à bien le paramétrage de la variation thermique de la chaleur spécifique de l' α poly-L-alanine.

D'après l'analyse effectuée, un modèle de TARASOV complet, en accord avec la relation |28| de la première partie donnant l'expression $C_{1.2(3)}$ devrait permettre de rendre compte du comportement de la chaleur spécifique aux plus basses températures. Cependant, la signification physique que l'on peut attribuer à un tel modèle est discutable : en effet, comme pour les autres polymères à suffisamment haute température, la poly-L-alanine sous forme d'hélice α (voir figure I-7) doit se comporter comme un solide unidimensionnel. Le modèle de TARASOV, donnant une variation thermique de la chaleur spécifique du type $C_{1(3)}$ (voir équation |37|, chapitre I) doit être le plus représentatif.

Nous avons tenté de trouver le meilleur paramétrage possible ; pour ce faire, nous avons choisi les valeurs suivantes, toujours dans le cas où r = 1 : θ_D = 97 K et θ_3/θ_1 = 0,0936.

Le résultat obtenu (figure III-9) n'est pas très satisfaisant, mais fournit cependant un résultat acceptable jusque vers 15 K.

Aux très basses températures (figure III-11), nous constatons en effet que les points expérimentaux se répartissent de part et d'autre de la courbe théorique, à la limite de l'incertitude expérimentale (environ ± 3 %) ; il semble de fait exister, avec ce jeu de coordonnées, un maximum de chaleur spécifique qui masque complètement la dépendance cubique usuelle. Un maximum de ce genre a également été mis en évidence par FINEGOLD et CUDE qui en ont rendu compte en superposant un oscillateur d'EINSTEIN.

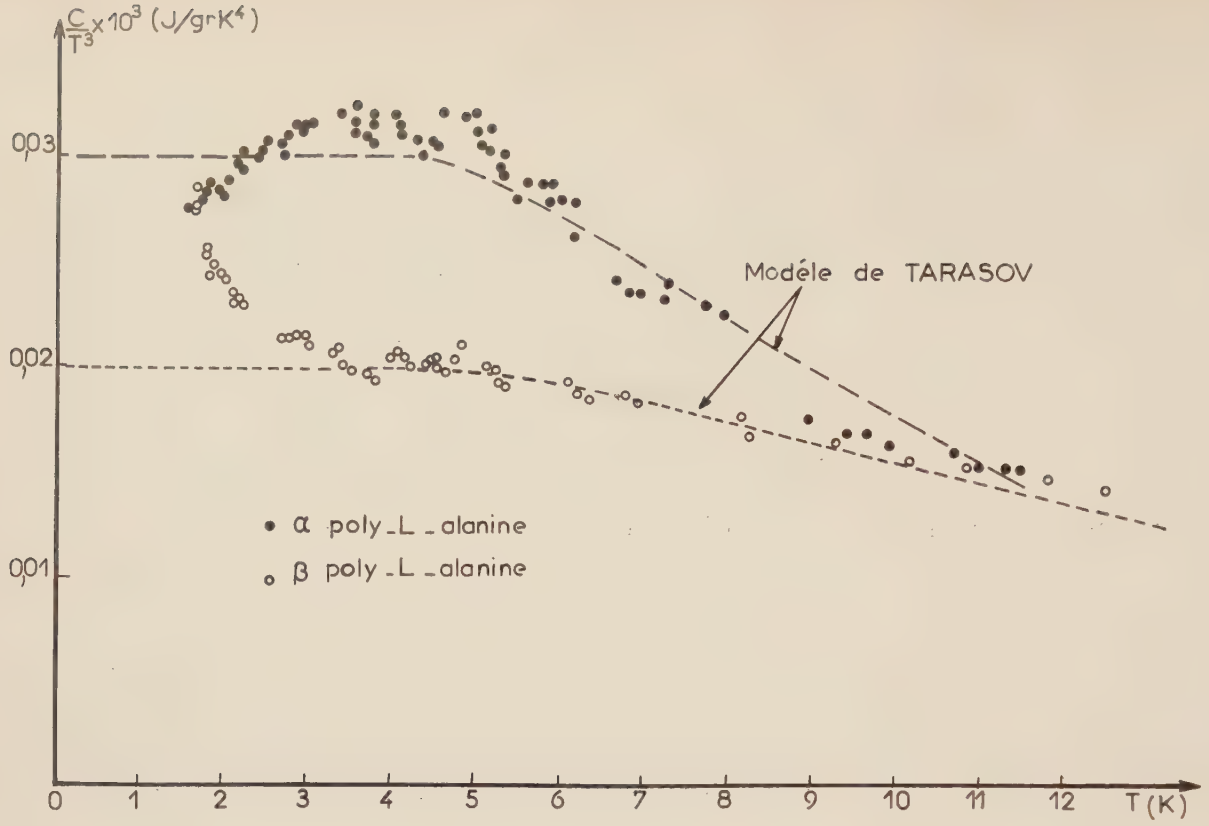


Figure III-11 : Graphe de $C/T^3 = f(T)$ pour les deux formes de la poly-L-alanine après correction.

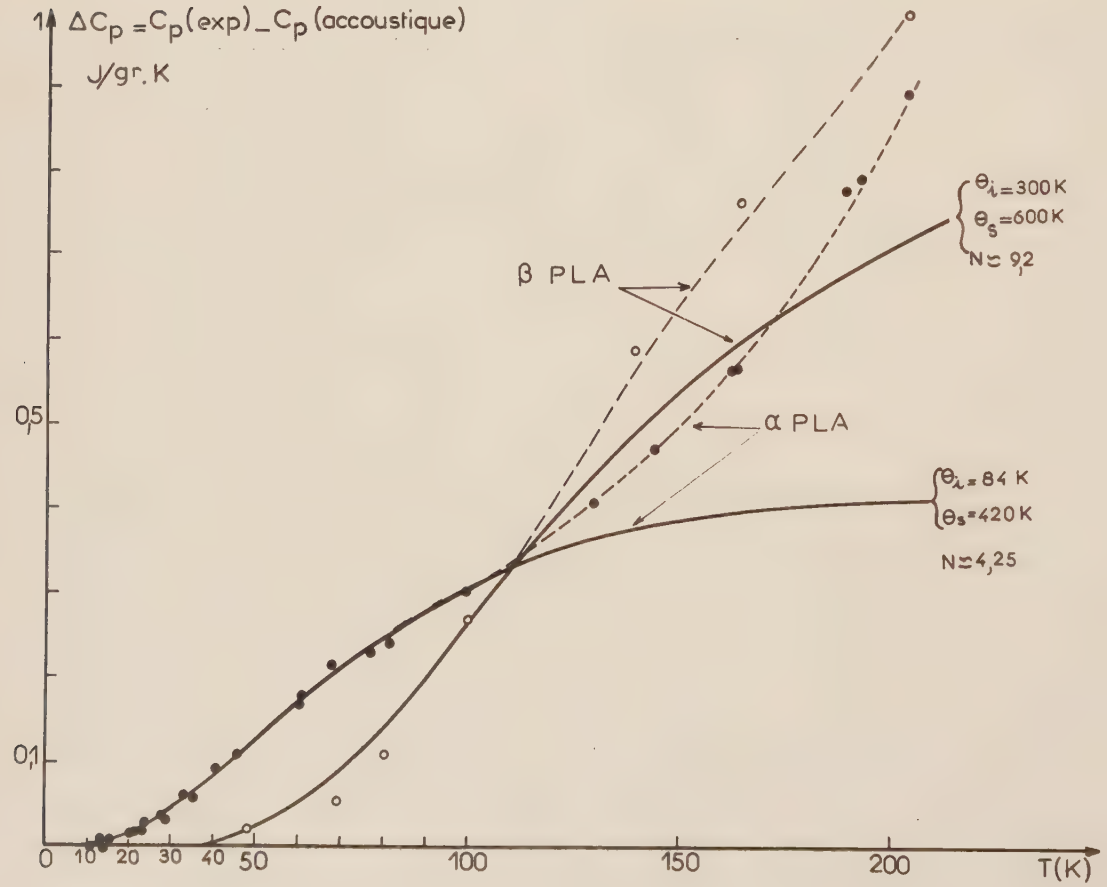


Figure III-12 : Différence entre la chaleur spécifique totale et la chaleur spécifique attribuée au réseau

— contribution des branches accoustiques :

$$C_V = NR \left[D_1(\theta_s/T) - (\theta_i/\theta_s) D_1(\theta_i/T) \right] \left[\theta_s/(\theta_s - \theta_i) \right]$$

Une hypothèse possible est celle supposant l'existence d'une phase amorphe dans l'échantillon de poly-L-alanine étudié. Il est en effet bien connu que c'est aux basses températures que l'effet de la non cristallinité est le plus important (voir figure I-6).

- Chaleur spécifique "non acoustique"

Le paramétrage effectué montre l'existence d'un écart positif entre les courbes théoriques et expérimentales que l'on peut attribuer aux branches optiques de vibrations (voir figure III-12).

Dans cette zone de température, une dépendance quasi linéaire existe comme dans les polymères ; pour en rendre compte, simplement, on peut remplacer le spectre des branches optiques, ordinairement assimilés à des oscillateurs d'EINSTEIN par un modèle de TARASOV unidimensionnel représentant le fond continu moyen de ces fréquences optiques (17):

$$g(\omega) = \frac{N_1}{\omega_s - \omega_i} \qquad \omega_i \leqslant \omega \leqslant \omega_s$$

où N_1 est le nombre total de vibrateurs pris en considération

ω_s et ω_i sont les pulsations maximales et minimales.

On obtient alors une relation analogue à celle obtenue par TARASOV :

$$C_v = NR \left[D_1 (\theta_s/T) - (\theta_s/\theta_i)\, D_1 (\theta_i/T)\right].\left[\theta_s/ (\theta_s - \theta_i)\right]$$

où D_1 est la fonction monodimensionnelle de DEBYE

θ_s et θ_i les températures de DEBYE associées à ω_s et ω_i,

$N = \frac{N_1}{N_a}$ le nombre de vibrateurs, par mole, N_a étant le nombre d'Avogadro.

Par cette méthode, nous pouvons ainsi rendre compte de la variation thermique de la chaleur spécifique de la poly-L-alanine sous forme α et sous forme β jusqu'à 110 K. Les valeurs des différents paramètres sont pour la forme α : θ_i = 84 K, θ_s/θ_i = 5, N ≃ 4,25 et pour la forme β : θ_i = 300 K, θ_s/θ_i = 2, N ≃ 9,20.

Signalons que ce paramétrage possède un aspect plus qualitatif que quantitatif, surtout en ce qui concerne la poly-L-alanine sous forme α : en effet, la valeur de N ne peut être calculée qu'après avoir déterminé la meilleure courbe théorique.

L'écart observé à plus haute température peut être attribué à la présence de termes anharmoniques, qui deviennent importants à cette température, ce qui se traduit par une différence $C_p - C_v$ non négligeable ; l'influence de ces termes est encore plus sensible si l'on se trouve au voisinage d'une transition, telle qu'une transition hélice-pelote.

En définitive, nous avons trouvé un spectre de phonons permettant de paramétrer convenablement la variation thermique de la chaleur spécifique de la poly-L-alanine sous forme α et sous forme β, entre 1 K et 110 K.

Le recouvrement du spectre acoustique et du spectre optique souligne la difficulté pour paramétrer la chaleur spécifique de la poly-L-alanine sous forme α par un modèle simple ; nous reviendrons sur ce problème au paragraphe suivant.

IV - ANALYSE DES RESULTATS

La validité du modèle macroscopique utilisé est tout d'abord examinée ; en effet, la chaleur spécifique de ces solides moléculaires et essentiellement de ces polymères est difficile à interpréter.

Nous pouvons dénombrer les différentes formes d'énergie existantes dans de tels solides, ainsi que nous l'avons vu dans la première partie ; il existe :

- les vibrations acoustiques et optiques de réseau,
- les vibrations optiques intramoléculaires,
- les vibrations associées aux défauts de réseau liés à la non-cristallinité du produit,
- les rotations partielles ou totales de partie de molécules.

Les modèles macroscopiques de TARASOV ne rendent compte que des vibrations acoustiques et de certaines vibrations optiques ; il est donc indispensable de comparer les résultats obtenus avec les autres analyses théoriques effectuées.

IV-1 - Comparaison avec les modèles microscopiques

Pour connaître la chaleur spécifique d'un composé, il faut déterminer la fonction de distribution des pulsations $g(\omega)$. Comme nous l'avons vu dans la première partie, un modèle atomique tel qu'il a été développé par BORN et VON KARMAN, permet de calculer les courbes de dispersion $\omega = f(k)$ et la fonction $g(\omega)$ (cf. équation |17| du premier chapitre).

Dans le cas d'un solide moléculaire ou macromoléculaire, le calcul est assez complexe ; il a été cependant abordé par FANCONI et PETICOLAS (18)

dans le cas dela poly-L-alanine sous forme α. Rappelons à cet effet que le pas de l'hélice α est pris égal à 3,6 motifs peptidiques mais que l'étude structurale aux rayons X montre que la cellule unité comprend en réalité 37 motifs peptidiques (19). FANCONI, SMALL et PETICOLAS (20) ont effectué un calcul théorique des courbes de dispersion à l'intérieur de la première zone de BRILLOUIN en utilisant la méthode de WILSON ; pour ce faire, il ont émis l'hypothèse fondamentale de supposer chaque chaîne polypeptidique comme isolée.

Ils ont pu, dans le cadre de cette approximation,calculer toutes les branches optiques et acoustiques et obtenir pour les premières vibrations un accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux d'I.R. et de Raman. Par intégration numérique des courbes de dispersion, ces auteurs ont pu tracer un histogramme de la fonction $g(\omega)$ et ils ont calculé ensuite la chaleur spécifique entre 10 et 300 K : le résultat obtenu est porté sur la figure III-12. La comparaison avec nos résultats expérimentaux montre que l'accord est acceptable entre 70 et 150 K seulement. Dans cette zone de température, la chaleur spécifique "optique" est prépondérante (la fréquence optique la plus basse est située à 79 cm^{-1}, soit 110 K environ) et quasi linéaire en raison du modèle choisi. Au-dessus de 150 K, les effets anharmoniques et surtout d'autres mouvements liés à l'approche de la température de la transition hélice-pelote peuvent intervenir.

Mais c'est la région des plus basses températures qui nous intéresse essentiellement. FANCONI (21) a calculé la chaleur spécifique de la poly-L-alanine sous forme α mais également sous forme β en reprenant la méthode mise au point pour rendre compte des propriétés spectroscopiques de la polyglycine en feuillets plissés (22).

Dans les deux cas, l'accord avec nos résultats expérimentaux n'est pas satisfaisant ; les calculs fournissent une valeur de la chaleur spécifique environ 10 à 100 fois trop élevée. Ainsi que le signale FANCONI (21) lui-même, l'absence d'interactions entre chaînes ou entre feuillets plissés, c'est-à-dire

de structure tridimensionnelle, n'est plus une approximation acceptable à très basse température. L'étude théorique complète reste donc à faire, mais elle pose des problèmes de calcul délicats à résoudre. Une remarque intéressante peut cependant être effectuée. FANCONI, SMALL et PETICOLAS (20), après une première étude théorique de PETICOLAS et DOWLEY (23) ont calculé les branches acoustiques de vibrations pour une hélice α : un modèle simple de chaîne, où chaque maillon représente un motif peptidique dans lequel on ne tient compte que des interactions entre plus proches voisins, mais aussi des liaisons hydrogènes avec les troisièmes voisins (voir figure I-7, chapitre I), permet de calculer la courbe de dispersion longitudinale. Celle-ci est représentée par l'expression suivante :

$$\omega(k) = 2 \left[\omega_s^2 \sin^2 \left(\frac{3{,}6\, \vec{k} \cdot \vec{d}}{2} \right) + \omega_R^2 \sin^2 \left(\frac{\vec{k} \cdot \vec{d}}{2} \right) \right]^{1/2}$$

(avec la condition cyclique : $\exp (i \vec{k} \cdot \vec{d} \cdot N) = 1$).

ω_s et ω_R sont les pulsations caractéristiques rendant compte des interactions respectivement entre 3ème plus proches voisins (liaisons H) et les plus proches voisins de la chaîne).

Pour certaines valeurs de ces grandeurs ($\omega_R < \omega_s$)(23), la courbe de dispersion à l'intérieur de la zone de BRILLOUIN peut présenter un maximum et un minimum successifs ($d\omega/dk \gtrless 0$).

Si une telle situation peut exister, même en tenant compte des interactions entre chaînes, la chaleur spécifique aux très basses températures ne doit pas obligatoirement suivre la loi de DEBYE ($C_v \sim T^3$). C'est donc une possibilité d'expliquer les difficultés d'interprétation que nous avons déjà rencontrées. Actuellement, la diffusion inélastique des neutrons sur un monocristal de α poly-L-alanine pourrait seule justifier cette hypothèse.

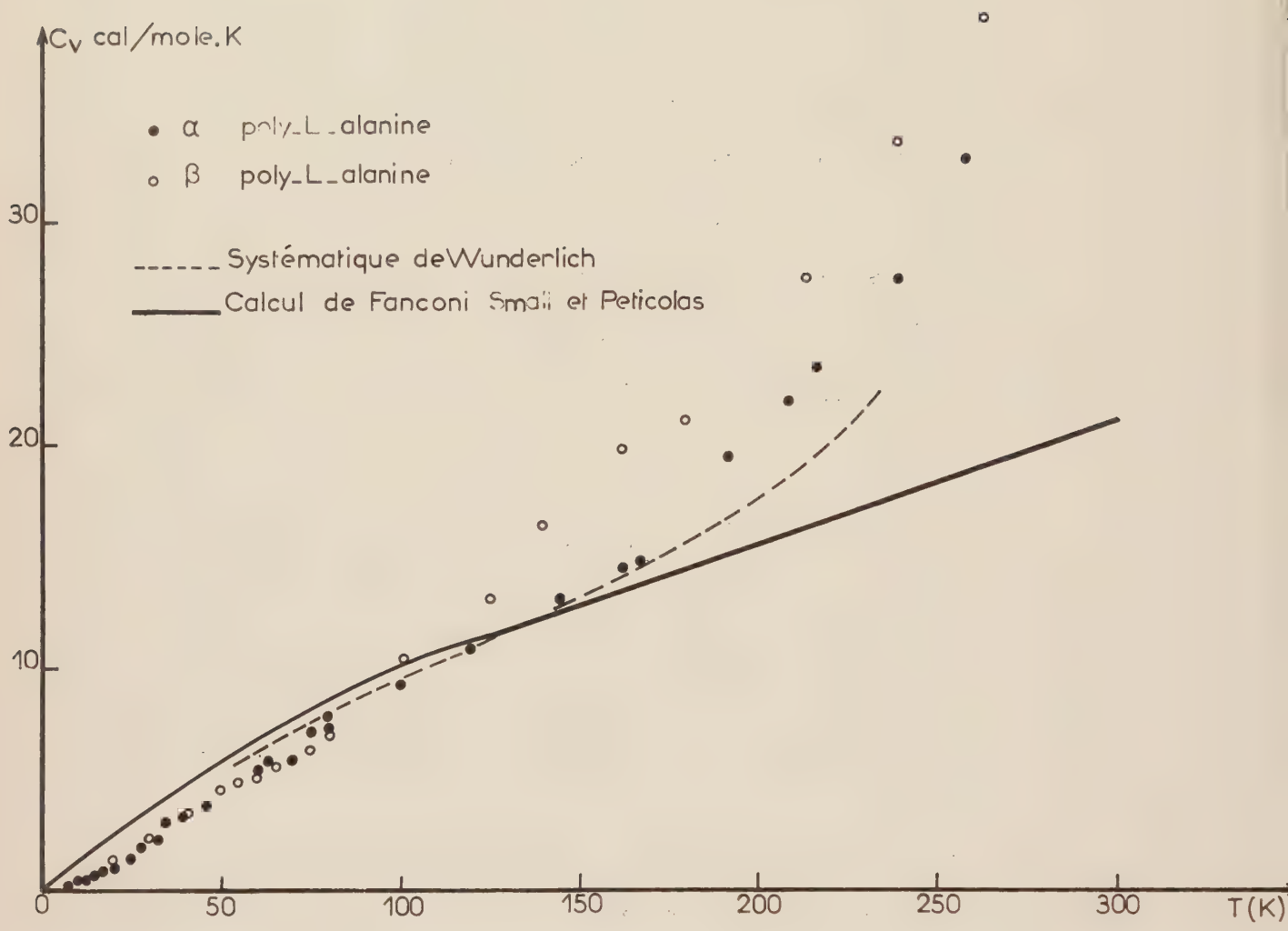


Figure III-13 : Comparaison entre nos résultats, la systématique de WUNDERLICH (24) et le calcul théorique de FANCONI et coll (20).

IV-2 - Comparaison avec les autres polymères et la systématique de WUNDERLICH

Pour interpréter les variations thermiques de chaleur spécifique des polymères, le modèle de TARASOV est souvent utilisé, ainsi que nous l'avons signalé dans la partie bibliographique. Il faut cependant remarquer que dans la plupart des cas, l'équation de TARASOV donnant $C_{1(3)}$ est utilisée empiriquement, sans effectuer de distinction entre les vibrations accoustiques et optiques.

Il est donc délicat de confronter les résultats obtenus sur ces polymères classiques avec ceux présentés ici sur la poly-L-alanine. Cependant, une comparaison intéressante peut être effectuée en utilisant l'analyse systématique de WUNDERLICH (24). En comparant les variations thermiques de la chaleur spécifique de tous les polymères étudiés entre 60 et 240 K, cet auteur a déterminé les contributions de chaque groupement chimique en fonction de la température. A partir de cette systématique donnant les valeurs pour les groupements CH, CH_3, CO-NH, nous avons calculé la chaleur spécifique de la poly-L-alanine. Sur la figure III-13 nous avons comparé le résultat obtenu avec celui fourni par FANCONI, SMALL et PETICOLAS (20) et nos résultats expérimentaux. L'accord entre la courbe calculée et les points expérimentaux obtenus pour l'échantillon de structure hélicoïdale est satisfaisant entre 80 et 150 K. Il rend mieux compte que le calcul théorique de la croissance de la chaleur spécifique aux plus hautes températures en tenant compte empiriquement des effets anharmoniques.

Il est en outre intéressant de noter que le comportement de l'échantillon sous forme β est nettement différent. Ce résultat confirme bien que la structure β en feuillets plissés ne peut pas être assimilée à une structure unidimensionnelle comme celle des polymères habituels.

Echantillons	Auteurs	θ_D	θ_3	θ_2	θ_1	θ_E	$\frac{\theta_3}{\theta_1}$, $\frac{\theta_3}{\theta_2}$ ou $\frac{\theta_2}{\theta_1}$
L-Alanine	présent travail	163 (r = 1) 205 (r = 2)					
Tri-L-alanine	présent travail	77 (r = 1) 97 (r = 2)					
α poly-L-alanine	présent travail	97	44		470		0,0936
	FINEGOLD & CUDE (10)	84	51		321	9.95 ($1,7.10^{-3}$)	0,158
β poly-L-alanine	présent travail	111	48	169			0,280
	FINEGOLD & CUDE (10)	100	35	156			0,257
poly-L-alanine (pelote statistique)	FINEGOLD & CUDE (25)	97	54		323	2.5 (4.10^{-5})	0,167
Chymotrypsinogène	DELHAES* (26)		105		1500		0,08
				140	1400		0,10
Insuline de boeuf			82		1640		0,05
				125	1560		0,08

* Calcul effectué pour une chaleur spécifique rapportée à 10 g de protéines et avec un nombre de vibrateurs r quelconque ($r \neq 1$).

- Tableau III-1 -

IV-3 - Analyse physique

Nous avons rassemblé dans le tableau III-1, l'ensemble des températures caractéristiques obtenues en paramétrant nos résultats à l'aide des modèles macroscopiques déjà décrits.

- L'évolution de la température de DEBYE θ_D pour les différents composés, monomère, trimère et polymère, est difficile à expliquer. Nous constatons une valeur minimale de θ_D pour le trimère; il n'y a donc pas d'évolution régulière avec le degré de polymérisation, ce qui confirme le changement de structure cristalline entre le trimère et le polymère. L'apparition d'une structure hélicoïdale devrait s'effectuer pour un multimère d'ordre voisin de 8-10 d'après les résultats obtenus à l'état liquide.

- Le modèle de TARASOV a été utilisé de la même manière par FINEGOLD et CUDE (10) pour paramétrer les échantillons de poly-L-alanine. L'examen du tableau montre un accord seulement qualitatif. Deux raisons peuvent être invoquées, d'une part le domaine de température relativement restreint (1,7 - 10 K) dans lequel ces auteurs ont analysé leurs résultats expérimentaux, d'autre part les différences de degré de polymérisation.

Notre échantillon unique possède une masse moléculaire en poids de 35 000 environ, mais avec une dispersion assez élevée. CUDE et FINEGOLD donnent une masse moléculaire de 106 000 ± 5 000 pour l'échantillon de structure α et de 5650 ± 300 seulement pour l'échantillon de structure β.

Cependant, dans les deux cas, ils trouvent une chaleur spécifique environ 20 à 30 % supérieure à celle que nous avons déterminée, ce qui entraîne une différence sensible pour les valeurs des paramètres θ_3, θ_2 et θ_1. CUDE et FINEGOLD (10) ont analysé les causes expérimentales possibles pouvant expliquer une telle différence sans aboutir à une conclusion valable.

Examinons le paramétrage obtenu pour chaque structure séparément :

- α poly-L-alanine : comme nous l'avons vu, le paramétrage n'est pas entièrement connu. Lorsque la température devient trop élevée, l'énergie thermique est alors supérieure à l'énergie d'interaction entre chaînes et celles-ci se mettent à vibrer indépendamment les unes des autres. Le rapport (θ_3/θ_1) rend compte de l'anisotropie vibrationnelle du polymère ; ce résultat est qualitativement en accord avec ceux déjà trouvé sur d'autres polymères (24), mais on constate qu'il est assez différent de celui donné par CUDE et FINEGOLD (10). Nous avons déjà invoqué la présence d'une phase non cristalline que nous n'avons pas pu mettre en évidence pour rendre compte de la courbe de variation thermique. Il est intéressant à ce propos de remarquer que FINEGOLD et CUDE (25) affirment avoir étudié un échantillon de poly-L-alanine à l'état de pelote statistique ; or, ils trouvent, dans ce cas, un résultat très voisin de celui déjà obtenu pour l'échantillon de structure α ainsi que le montre les valeurs des températures caractéristiques obtenues (voir tableau III-1). Il semble improbable qu'ils aient pu obtenir à l'état solide une phase amorphe stable de ce biopolymère : un problème important reste donc posé.

Pour l'élucider, il nous semble préférable d'étudier le même échantillon recristallisé en essayant de déterminer le taux de cristallinité par diffraction des rayons X par exemple.

- β poly-L-alanine : le résultat obtenu est plus satisfaisant et en meilleur accord avec celui donné par FINEGOLD et CUDE (10). La température caractéristique θ_2 peut être liée à l'existence de plans vibrationnels que l'on peut assimiler aux feuillets plissés habituellement décrits ; l'allure de la variation thermique de la chaleur spécifique doit donc permettre de détecter la présence d'une telle structure. DELHAES (26) a en effet montré sur deux protéines que l'on pouvait proposer un tel paramétrage (voir tableau III-1), mais l'absence de mesures au-dessous de 10 K ne permet pas de confirmer encore cette hypothèse.

IV-4 - Analyse thermodynamique

L'analyse globale de la chaleur spécifique permet d'obtenir également une information sur la structure de ces molécules en calculant l'entropie calorimétrique correspondante. En effet, à partir de la relation usuelle :

$$S^{\circ}_{273} = \int_{\circ}^{273} \frac{C_p}{T} dT$$

c'est-à-dire par intégration de la courbe expérimentale C/T = f(T), on peut évaluer l'entropie de ces solides à 273,15° K. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III-2. Avant de les examiner, deux remarques doivent être faites :

- Nous avons calculé pour le biopolymère sous forme α ou β l'entropie globale par mole de motif peptidique et ensuite nous avons effectué une seconde évaluation indiquée entre parenthèses en enlevant la partie ascendante de la courbe que nous n'avons pas pu paramétrer (voir figures III-7 et III-8) et qui n'est pas liée aux vibrations harmoniques propres à la structure.

- Nous avons porté sur ce tableau les valeurs obtenues par HUTCHENS COLE et STOUT (27) sur les deux protéines étudiées ; elles sont rapportées à 100 g de produit. Mais on peut remarquer que la masse moléculaire moyenne d'une mole de résidu peptidique ne doit pas être très éloignée de ce poids et que, par conséquent, on peut considérer que l'entropie ainsi calculée est comparable à celle donnée par mole de motif peptidique.

La comparaison de ces entropies montre que le trimère présente une entropie environ trois fois supérieure à celle du monomère ; ramenée à l'unité peptidique, nous trouvons une valeur à peu près constante de 28 cal/mole , qui est supérieure à celle obtenue pour le polymère. La structure hélicoïdale de la poly-L-alanine présente une entropie ramenée à la mole de résidu environ 20 % plus faible. Ce résultat doit traduire la présence d'un ordre plus élevé lié à

Echantillons	$S^{\circ}_{273} = \int_{0}^{273} \frac{C}{T} dT$ (cal/mole.K)
L-alanine	28,4 ± 0,2
Tri-L-alanine	85,1 ± 0,5
poly-L-alanine	24,3 ± 0,3 (22,3 ± 0,6)
poly-L-alanine	27,9 ± 0,5 (27,2 ± 0,8)
Chymotrypsinogène A*	
- hydraté	33,16
- anhydre	29,68
Insuline de boeuf*	
- hydraté	29,87
- anhydre	28,92

* D'après HUTCHENS, COLE et STOUT (27).(L'entropie a été calculée pour 100 g de protéines).

- Tableau III-2 -

l'apparition de la structure hélicoïdale. Pour confirmer la validité de ce résultat, il faudrait étudier, comme nous l'avons dit, des multimères d'ordre supérieur. De plus, la structure en feuillets plissés β présente une entropie légèrement supérieure indiquant que cette structure doit être moins stable à l'état solide et à température ordinaire. Il serait alors logique de s'attendre à une entropie encore plus élevée pour la poly-L-alanine en pelote statistique.

Si nous comparons également avec l'entropie obtenue pour les protéines dénaturées, c'est-à-dire à l'état anhydre, la différence ne paraît pas trop élevée. La chaleur spécifique de ces hétéropolymères est comparable à celle des homopolymères que nous avons étudiés, ce qui,à première vue, ne laisse pas beaucoup d'espoir pour utiliser la chaleur spécifique aux basses températures comme moyen d'investigation de la structure des protéines à l'état solide. Cependant, l'étude des proténoïdes synthétisés thermiquement par FOEX et HARADA, présentant des similitudes étroites exceptée une activité biologique réelle (28), pourrait être intéressante.

Cette remarque nous amène à évoquer le problème de l'abiogénèse et les voies d'études possibles. Les données thermodynamiques que nous avons fournies relèvent de la thermodynamique "statique" par opposition à la thermodynamique non linéaire des processus irréversibles. Les problèmes biologiques semblent devoir être résolus à partir de l'interprétation thermodynamique de l'évolution des systèmes de plus en plus organisés. Récemment, d'importants progrès théoriques sont survenus dans ce domaine grâce à EIGEN (29) et à PRIGOGINE, NICOLIS et BABLOYANTZ (30). Sans entrer dans les détails de cette théorie, on peut remarquer immédiatement que les polypeptides jouent un rôle important dans ces processus prébiologiques. La question que l'on est amené à se poser est de savoir si l'étude physique sur un composé isolé, telle que nous l'avons menée, peut fournir des informations valables : dans le cadre d'une telle démarche, déterminer par exemple pourquoi ce sont ces molécules qui interviennent principalement dans les processus de l'abiogénèse.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. SCHUSSLER et H. ZAHN - Chem. Ber, 95, 1076 (1960).

(2) Y. GRENIE - Thèse de 3ème cycle, Bordeaux (1968).

(3) Y. IWAKURA, K. UNO et M. OYA - J. Polymer Sc., A 1, 5, 2867 (1967).

(4) Cette synthèse a été effectuée au Centre de Biophysique Moléculaire d'Orléans-La-Source, dans le laboratoire de Monsieur G. SPACH.

(5) K. ITOH, T. NAKAHARA, T. SHIMANOUCHI, M. OYA, K. UNO et Y. IWAKURA - Biopolymers, 6, 1759 (1968).

(6) C.H. BANFORD, A. ELLIOTT et W.E. MANBY - "Synthetic Polypeptides", Academic Press, New-York.

(7) G. BLONDET-GONTE - Thèse de Docteur-Ingénieur, Bordeaux (1971).

(8) J.L. CUDE et L. FINEGOLD - Review of Sc. Instr., 42 (5), 614 (1971).

(9) J.O. HUTCHENS, A.G. COLE et J.W. STOUT - J. Am. Chem. Soc., 82, 4813 (1960).

(10) L. FINEGOLD et J.L. CUDE - Biopolymers 11, 2483 (1972).

(11) E.F. WESTRUN et J.P. Mc CULLOUGH - Physics and Chemistry of the organic solid state, 1, 1 (Interscience Publishers 1963).

(12) H.J. SIMPSON et R.E. MARSH - Acta Cryst., 20, 550 (1966).

(13) D.W.J. CRUICKSHANK - Acta Cryst., 9, 1005 (1956).

(14) A.J. KITAIGORODSKII - Soviet Physics - Crystallography 7 (2), 152 (1962).

(15) R.C. LORD, J.E. AHLBERG et D.H. ANDREWS - J. Chem. Phys., 5, 649 (1937).

(16) E.S.R. GOPAL - "Specific heats at low temperatures", p. 31, Heywood Books (London).

(17) B. WUNDERLICH - J. Chem. Phys., 37 (6), 1203 (1962).

(18) B. FANCONI et W.L. PETICOLAS - Biopolymers 10, 2223 (1971).

(19) S. ARNOTT et A.J. WONACOTT - J. Mol. Biol. 21, 1277 (1971).

(20) B. FANCONI, E.W. SMALL et W.L. PETICOLAS - Biopolymers 10, 1277 (1971).

(21) B. FANCONI - Communication privée.

(22) B. FANCONI - J. Chem. Phys., 57, 2109 (1972).

(23) W.L. PETICOLAS et M.W. DOWLEY - Nature, vol? 212, 400 (1966).

(24) B. WUNDERLICH - Amer. Chem. Soc. Div. Polymers Prep. 9(2), 1206 (1968).

(25) L. FINEGOLD et J.L. CUDE - Nature, 237, 334 (1972).

(26) P. DELHAES - C.R. Acad. Sc. 270, 1522 (1970).

(27) J.O. HUTCHENS, A.G. COLE et J.W. STOUT - J. of Biol. Chem., 244, 26 (1969).

(28) F. HARE - J; de Chimie Physique 67, 1681 (1970).

(29) N. EIGEN - Nature wissenschaften, 33 a, 465 (1971).

(30) I. PRIGOGINE, G. NICOLIS et A. BABLOYANTZ - Physics to day, Novembre 1972, p. 23 et décembre 1972, p. 27.

CONCLUSION

Pour effectuer ce travail, nous avons mis au point un dispositif expérimental permettant de mesurer la chaleur spécifique entre 1,5 et 50 K, avec une bonne précision (environ 3 %) ; ce dispositif est venu compléter le matériel déjà existant au laboratoire. De cette manière, les chaleurs spécifiques de la L-alanine, de son trimère et de son polymère sous forme α et β, ont pu être déterminées entre 1 et 300 K.

L'interprétation théorique des résultats obtenus a permis d'aboutir aux différentes conclusions suivantes :

- le monomère et le trimère se comportent comme des solides moléculaires usuels : le modèle empirique de KITAIGORODSKII rend mieux compte des résultats obtenus que le modèle de DEBYE.

- le polymère, aussi bien sous la forme d'hélice α que sous la forme β en feuillets plissés, présente une chaleur spécifique qui n'obéit pas à un modèle simple ; l'emploi, comme dans les polymères usuels, du modèle de TARASOV, permet de paramétrer convenablement, entre 1 et 40 K, la chaleur spécifique du polymère sous forme β, en supposant le passage d'un comportement vibrationnel typiquement tridimensionnel à un comportement bidimensionnel, dû aux liaisons H intermoléculaires responsables d'une conformation plane.

Ce modèle ne s'applique pas aussi nettement dans le cas du polymère sous forme α ; deux explications peuvent être invoquées : soit la présence d'une phase amorphe (il existe une grande similitude entre nos résultats et ceux

obtenus avec les polymères usuels amorphes), soit l'existence d'un phénomène intrinsèque, lié à l'allure particulière des branches de dispersion accoustiques.

Pour lever cette ambiguité, il semble nécessaire de recristalliser le polypeptide sous forme d'hélice α et de vérifier le comportement de la chaleur spécifique aux basses températures.

Les différences de comportement, surtout notables à basses températures, entre les solides moléculaires (mono-, tri-L-alanine) et le polymère permettent d'envisager l'étude d'un multimère d'ordre 10, par exemple, afin d'essayer de caractériser l'apparition d'une forme hélicoïdale par un changement net de l'allure de la variation thermique.L'analyse thermodynamique que nous avons effectuée a permis de confirmer ce problème, sans apporter d'éléments nouveaux.

Il semble difficile d'obtenir, actuellement, des renseignements précis sur les protéines, en effectuant une telle démarche. Il faut cependant remarquer qu'une seule famille polypeptidique a été étudiée et une réponse définitive ne peut pas être fournie ; en particulier, l'influence des groupements latéraux conduisant à des effets d'encombrement stériques, doit être examinée.

En ce qui concerne les calculs théoriques de la chaleur spécifique, à partir d'une structure cristalline bien définie et de données spectroscopiques (I.R., Raman, neutrons), un effort important doit compléter ce travail. La chaleur spécifique, qui est proportionnelle à l'intégrale du spectre de phonons $g(\omega)$, permet seulement de contrôler et d'orienter de tels calculs. Ce n'est qu'en menant de front ces différentes études, que des informations plus précises, relatives à la structure et aux propriétés de ces biopolymères, pourront être obtenues.

Vu et approuvé
Bordeaux le
Le Président de l'Université
de Bordeaux I

Centre de Recherche Paul PASCAL
Service Reprographique
Domaine Universitaire
33405 TALENCE